This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

LSoc 1636.10

Harvard College Library

FROM

The University

10 Aug. 1895

TRAVAUX & MÉMOIRES

DE

L'UNIVERSITÉ DE LILLE

TOME III

LILLE
AU SIÈGE DE L'UNIVERSITÉ, RUE JEAN BART

1893

TABLE DES MATIÈRES DU TOME III

Mémoire N° 10. — M. Dufour : *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec* (1re Série).

Mémoire N° 11. — P. Duhem : *Dissolutions et mélanges.* 1er Mémoire : *Équilibre et mouvement des fluides mélangés.*

Mémoire N° 12. — P. Duhem : *Dissolutions et mélanges.* 2e Mémoire : *Propriétés physiques des dissolutions.*

Mémoire N° 13. — P. Duhem : *Dissolutions et mélanges.* 3e Mémoire : *Les mélanges doubles.*

Mémoire N° 14. — M. Dufour : *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec* (2e Série).

10

UNIVERSITE DE FRANCE

LSoc 1636.1D
~~cd 122 2.70~~

TRAVAUX & MÉMOIRES

DES

FACULTÉS DE LILLE

TOME III — MÉMOIRE N° 10.

Médéric DUFOUR. — ÉTUDE SUR LA CONSTITUTION RYTHMIQUE ET MÉTRIQUE DU DRAME GREC

LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

EN VENTE

à LILLE, à La Librairie Générale, rue Faidherbe, 11 et 13.

à PARIS, chez : Gauthier-Villars et Fils, 55, quai des Gds-Augustins.

— Alph. Picard, rue Bonaparte, 82.

— à La Librairie du Recueil Général des Lois et des Arrêts. — L. Larose et Forcel, éditeurs, 22, rue Soufflot.

Lille, le 1er février 1892

Le Conseil Général des Facultés de Lille a l'honneur d'offrir à Harvard College, Cambridge, Massachusetts, pour sa bibliothèque, un exemplaire des *Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*. Il lui adresse aujourd'hui les mémoires suivants :

N° 10 — M. Dufour. — *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec.*

N° 11 — P. Duhem. — *Dissolutions et mélanges.*
1er Mémoire : *Équilibre et mouvement des fluides mélangés.*

N° 12 — P. Duhem. — *Dissolutions et mélanges.*
2e Mémoire : *Les propriétés physiques des dissolutions.*

N° 13 — P. Duhem. — *Dissolutions et mélanges.*
3e Mémoire : *Les mélanges doubles.*

N° 14 — M. Dufour. — *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec.*

Il espère que votre établissement voudra bien lui accorder, pour la bibliothèque de l'Université de Lille, l'échange de ses publications.

Le Bibliothécaire en Chef,
L. SOLON.

Prière de vouloir bien détacher le reçu ci-contre et de le renvoyer à l'adresse indiquée.

UNIVERSITÉ DE FRANCE

TRAVAUX & MÉMOIRES
DES
FACULTÉS DE LILLE

TOME III — MÉMOIRE N° 10.

Médéric DUFOUR. — ÉTUDE SUR LA CONSTITUTION RYTHMIQUE ET MÉTRIQUE DU DRAME GREC

LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

122/2010

1649 7/3

L'Univ. de Lille

Le Conseil Général des Facultés de Lille a ordonné l'impression de ce mémoire, le 14 Novembre 1892.

L'impression a été achevée, chez LE BIGOT FRÈRES, A LILLE, *le 15 Mars 1893.*

ÉTUDE

SUR LA

CONSTITUTION RYTHMIQUE

ET

MÉTRIQUE DU DRAME GREC

PAR

MÉDÉRIC DUFOUR

Chargé du cours de Philologie grecque et latine
à la Faculté des lettres de Lille

I.

TRAVAUX ET MÉMOIRES DES FACULTÉS DE LILLE

TOME III — MÉMOIRE N° 10.

LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

A LA MÉMOIRE

DE MON MAITRE O. RIEMANN

M. D.

PREMIÈRE SERIE

SOPHOCLE : *Electre.*

» *Œdipe-Roi.*

EURIPIDE : *Les Bacchantes.*

» *Electre.*

AVANT-PROPOS

Les études de rythmique et de métrique sur l'*Electre et* l'*Œdipe-roi* de Sophocle, les *Bacchantes* et l'*Electre* d'Euripide, que je présente aujourd'hui au public, ne forment qu'une partie d'un travail d'ensemble, qui comprendra les œuvres dramatiques les plus importantes de la littérature grecque.

Le choix des tragédies que j'ai analysées paraîtra peut-être arbitraire. La seule raison qui l'ait déterminé, c'est, en effet, le renouvellement des programmes de la licence ès-lettres et de l'agrégation de grammaire. L'ordre dans lequel seront publiées ces analyses me semble d'ailleurs importer peu au résultat que je me suis efforcé d'obtenir.

Ces études ne s'adressent pas seulement aux philologues. C'est à eux, sans doute, qu'il appartient de me juger; c'est d'eux que j'attends des encouragements, des conseils, des critiques. Mais j'ai aussi espéré, en poursuivant mes recherches, rendre service à tous les amis des lettres grecques : je me suis appliqué à donner au lecteur une idée aussi exacte que possible de ce que devait être la représentation d'une tragédie ou d'une comédie, au siècle de Périclès. Il m'a semblé, en effet, que l'on ne saurait atteindre à une intelligence complète des textes, si on ne se préoccupait des lois du rythme dans les parties lyriques et de la symétrie dans les parties dialoguées du drame grec.

Je n'ai ni indiqué ni justifié la méthode que j'ai suivie pour scander les vers lyriques. Je prends la liberté de renvoyer les lecteurs, qui en seraient curieux, à mon *Traité de rythmique grecque*, qui sera bientôt mis en vente par l'éditeur A. Colin,

en même temps que le *Cours de grammaire comparée du grec et du latin* d'O. RIEMANN, publié par *M. Goelzer.*

S'ils désiraient pénétrer plus avant encore dans l'étude de la rythmique et de la métrique grecques, je leur conseillerais la lecture des ouvrages suivants, que je n'ai cessé de consulter au cours de mon travail, et aux auteurs desquels je saisis cette occasion d'exprimer ma reconnaissance : ROSSBACH et WESTPHAL : *Theorie der musischen Kunste der Hellenen.* III^r B^d. *specielle griechische Metrik von* ROSSBACH. (Leipz. Teubner. 1889). — H. GLEDITSCH : *Metrik der Griechen und Römer* (Handbuch der Klass. Altertumswissenschafft, von MULLER. II^r B^d München. 1890) ; *Die Cantica der sophocl. Tragödien.* (Wein. 1883).

Je prie le public de faire bon accueil à mon travail. Les questions dont j'ai traité sont obscures et difficiles. Aussi parmi les solutions que je propose, en doit-il être beaucoup de discutables ; plusieurs, je l'avoue, ne m'ont moi-même satisfait qu'à demi.

Je serais donc fort obligé à mes lecteurs de me signaler les erreurs que j'ai pu commettre. Il n'est pas de conseil ni de critique que je ne sois prêt à accepter.

M. D.

A Lille, le 19 novembre 1892.

INTRODUCTION

De la tragédie.

La tragédie grecque est un ποίημα μικτόν. Elle a, en effet, été primitivement formée par la réunion et la fusion de deux éléments distincts, le *lyrisme chorique* et le *récit épique*. Le premier a donné naissance aux *chants du chœur* et aux *monodies;* le second, au *dialogue*.

Dans les parties chantées, les poètes tragiques sont restés fidèles à la tradition des anciens lyriques, dont ils ont conservé presque tous les mètres, les systèmes anapestiques, aussi bien que les séries logaédiques. Ils n'ont inventé que le rythme dogmiaque. Dans le dialogue, ils ont substitué à l'hexamètre dactylique de l'épopée le trimètre iambique, plus vif, plus pathétique et, en même temps, plus voisin du langage parlé.

Lorsque la tragédie est arrivée à son complet développement elle comprend neuf parties, cinq dialoguées : le πρόλογος, les trois ἐπεισόδια et l'ἔξοδος ; — et quatre chantées : la πάροδος, et les trois στάσιμα. Les parties lyriques sont intercalées entre les parties dialoguées, de sorte que la tragédie présente la disposition suivante :

πρόλογος,
    πάροδος,
ἐπεισόδιον α',
    στάσιμον α',
ἐπεισόδιον β',
    στάσιμον β',

ἐπεισόδιον γ',
στάσιμον γ',
ἔξοδος. (1)

Le chœur peut, d'ailleurs, se mêler au dialogue par l'intermédiaire de son coryphée ; et, de leur côté, les acteurs en scène chantent parfois des morceaux lyriques, les μέλη ἀπὸ σκηνῆς. Ces chants sont tantôt exécutés par un seul acteur (μονῳδίαι), tantôt par deux ou trois acteurs (ἀμοιβαῖα ἀπὸ σκηνῆς); tantôt par les acteurs et le chœur, représenté par un ou deux choreutes (κομμοί et θρῆνοι). Enfin, dans les épisodes, s'intercalent souvent des chœurs secondaires appelés *chœurs épisodiques*.

Les cinquante choreutes, qui exécutaient le dithyrambe, avaient été répartis entre les quatre pièces de la tétralogie. Le chœur tragique comptait donc *douze* voix. Ce nombre fut porté à *quinze* par Sophocle.

A la tête du chœur était le *coryphée* (ἐξάρχων, ἡγεμών, κορυφαῖος). Il représente l'ensemble des choreutes, et c'est à lui qu'en parlant ou en chantant, s'adressent les acteurs. Lorsqu'il en était besoin, le chœur se partageait en deux demi-chœurs ou ἡμιχόρια, (2) dirigés par les παραστάται (3).

Il entrait dans l'ὀρχήστρα précédé de l'αὐλητής, qui jouait de l'αὐλός, ou double flûte (4). Tous les chants du chœur étaient, en effet, accompagnés de cet instrument, à l'exception des mono-

(1) Aristote (*Poétique*. 12. éd. Christ) définit ainsi les parties constitutives de la tragédie : ἔστιν δὲ πρόλογος μὲν μέρος ὅλον τραγῳδίας τὸ πρὸ χοροῦ παρόδου, ἐπεισόδιον δὲ μέρος ὅλον τραγῳδίας τὸ μεταξὺ ὅλων χορικῶν μελῶν, ἔξοδος δὲ μέρος ὅλον τραγῳδίας μεθ' ὃ οὐκ ἔστι χοροῦ μέλος. Χορικοῦ δὲ πάροδος μὲν ἡ πρώτη λέξις ὅλη χοροῦ, στάσιμον δὲ μέλος χοροῦ τὸ ἄνευ ἀναπάιστου καὶ τροχαίου· κομμὸς δὲ θρῆνος κοινὸς χοροῦ καὶ τῶν ἀπὸ σκηνῆς, τὰ δ' ἀπὸ σκηνῆς μέλη ἴδια τῶν ἀπὸ σκηνῆς.

(2) Voir Hésychius : διχορία, διχοριάζειν.

(3) Voir Aristote. *Politique*, III, 4; *Métaphysique*, IV, 11.

(4) Il faut faire exception pour le *Prométhée* d'Eschyle, dans lequel il y a, avant l'entrée du chœur, des chants, qui exigent la présence de l'αὐλητής. On verra qu'il en est de même pour l'*Electre* d'Euripide.

dies, auxquelles était consacrée la cithare (κιθάρα, κίθαρις, φόρμιγξ).

La formation du chœur était rectangulaire. Les choreutes s'avançaient κατὰ ζυγά, c'est-à-dire par files de trois,

```
                 στοῖχοι
                 * * * * *
←— ζυγά          * * * * *
                 * * * * *
```

ou bien κατὰ στοίχους, c'est-à-dire par rang de cinq : (1).

```
                 ζυγά
                 * * *
                 * * *
←— στοῖχοι       * * *
                 * * *
                 * * *
```

Comme à l'entrée du chœur dans l'ὀρχήστρα, la gauche de la colonne était la plus proche des spectateurs, c'était au στοῖχος de gauche qu'étaient les meilleurs choreutes, les ἀριστεροστάται. (2) Lorsque le chœur, pour revenir au milieu de l'ὀρχήστρα, faisait sa conversion à gauche, ce στοῖχος était tourné vers les acteurs :

```
                 3        2        1        2        3
ἀριστεροστάται :  *        *        *        *        *
                 πρωτοστάτης παραστάτης κορυφαῖος παραστάτης πρωτοστάτης
```

Les systèmes anapestique de la πάροδος et de l'ἔξοδος indiquent qu'à son entrée et à sa sortie, le chœur exécutait une marche, rythmée par le son de la flûte. Le chant des στάσιμα était accompagné de danses. La danse tragique était l'ἐμμέλεια. Elle avait

(1) Voir Pollux. IV. 108 : καὶ τραγικοῦ μὲν χοροῦ ζυγὰ πέντε ἐκ τριῶν καὶ στοῖχοι τρεῖς ἐκ πέντε· πεντεκαίδεκα γὰρ ἦσαν ὁ χορός. Καὶ κατὰ τρεῖς μὲν εἰσῄεσαν, εἰ κατὰ ζυγὰ γίνοιτο ἡ πάροδος· εἰ δὲ κατὰ στοίχους, ἀνὰ πέντε εἰσῄεσαν. — Lorsque le chœur ne comprenait que douze exécutants, le στοῖχος ne comptait, bien entendu, que quatre choreutes.

(2) Pollux. II. 161 : τάχα δὲ καὶ ὁ ἀριστεροστάτης ἐν χορῷ προσήκοι ἂν τῇ ἀριστερᾷ, ὡς ὁ δεξιοστάτης τῇ δεξιᾷ.

un caractère noble et grave, et consistait en évolutions lentes et symétriques, dont le poète pouvait, à son gré, varier les figures, ou σχήματα, et qui devinrent, avec le temps, de moins en moins expressives (1). Il y avait aussi une autre danse, plus vive et plus légère, l'ὑπόρχημα, qui présentait, grâce à son rythme joyeux et presque sautillant, un contraste frappant avec le reste du drame.

Dans la tragédie primitive, il n'y avait qu'*un* acteur (ὑποκριτής ou ἀγωνιστής). Le dialogue s'engageait entre cet acteur et le coryphée. Eschyle en introduisit un *second*, et Sophole, un *troisième* (2). Suivant l'importance de leur rôle, ces acteurs se distinguaient en πρωταγωνιστής, δευτεραγωνιστής et τριταγωνιστής. Ils étaient tous trois du sexe masculin, de sorte que les rôles de femmes étaient toujours tenus par des hommes. Aux acteurs pouvaient s'ajouter, suivant les besoins de l'action, des figurants, ou personnages muets (κωφὰ πρόσωπα).

Le mètre du dialogue, dans l'ancienne tragédie, était le *tétramètre trochaïque* : Ex. Esch. *Perses*. 155-6 :

Ὦ βαθυζώνων ἄνασσα Περσίδων ὑπερτάτη,
μῆτερ ἡ Ξέρξου γεραιὰ, χαῖρε Δαρείου γύναι.
⏑́⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ | ⏑́⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́⏑́ ⏑ ⏑́ ∧
⏑́⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ | ⏑́⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́⏑́ ⏑ ⏑́ ∧

Plus tard, ce vers fut remplacé par le *trimètre iambique*, et ne se rencontra plus alors qu'à des endroits déterminés, comme l'ἔξοδος. Mais il reparaît et redevient fréquent à partir de 416 avant J.-C.

Le trimètre iambique avait été introduit par Thespis. L'usage

(1) Voir Athénée. XIV. 62. 8. F.

(2) Aristote. *Poétique*. IV. 1449. a. 15 : Καὶ τό τε τῶν ὑποκριτῶν ἐξ ἑνὸς εἰς δύο πρῶτος Αἰσχύλος ἤγαγε καὶ τὰ τοῦ χοροῦ ἠλάττωσε καὶ τον λόγον πρωταγωνιστὴν παρεσκέυασεν, τρεῖς δὲ καὶ σκηνογραφίαν Σοφοκλῆς. Eschyle profita de l'innovation de Sophocle. Dans les *Suppliantes*, les *Perses*, le *Prométhée*, il n'y a que deux acteurs. Mais il y en trois dans l'*Orestie* (458 avant J.-C.).

en devint bientôt général, à cause de sa ressemblance avec le langage de la conversation (1). Ex. Soph. *Electre*. 1-2.

Ὦ τοῦ στρατηγήσαντος ἐν Τροίᾳ ποτὲ
Ἀγαμέμνονος παῖ νῦν ἐκεῖν' ἔξεστί σοι...
— ⏑⏑ ⏑ ⏓ — ⏑⏑ ⏑ | ⏓ — ⏑⏑ ⏓ ⏓
⏑ ⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏓ — | ⏑⏑ ⏑ ⏓ — ⏑⏑ ⏑ ⏓.

On rencontre aussi, dans le dialogue, des *systèmes anapestiques* composés de dimètres, auxquels se mêlent parfois des monomètres, et que termine d'ordinaire un *parémiaque*, ou dimètre catalectique (2). Ex. Esch. *Prométhée* : 136-143 :

Αἰαῖ, αἰαῖ,
τῆς πολυτέκνου Τηθύος ἔκγονα,
τοῦ περὶ πᾶσάν θ' εἱλισσομένου
χθόν' ἀκοιμήτῳ ῥεύματι παῖδες
πατρὸς Ὠκεανοῦ,
δέρχθητ', ἐσίδεσθ' οἵῳ δεσμῷ
προσπορπατὸς
τῆςδε φάραγγος σκοπέλοις ἐν ἄκροις
φρουρὰν ἄζηλον ὀχήσω.
— ⏑⏑ — ⏓
— ⏑ ⏑ — ⏓ — ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ — ⏓ — ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑⏑ — ⏓ — ⏑ ⏑ — ⏓
⏑ ⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑⏑ — ⏓
— ⏑⏑ — ⏓
— ⏑ ⏑ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏑⏑ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓.

(1) Aristote. *Poétique*. IV. 1149. a. 21 : τὸ μὲν γὰρ πρῶτον τετραμέτρῳ ἐχρῶντο διὰ τὸ σατυρικὴν καὶ ὀρχηστικωτέραν εἶναι τὴν ποίησιν, λέξεως δὲ γενομένης αὐτὴ ἡ φύσις τὸ οἰκεῖον μέτρον ηὗρε· μάλιστα γὰρ λεκτικὸν τῶν μέτρων τὸ ἰαμβεῖόν ἐστιν. Les mots λέξεως δὲ γενομένης semblent indiquer qu'avant l'apparition du trimètre iambique, aucune partie dialoguée n'était simplement parlée. Le tétramètre trochaïque devait donc être toujours accompagné de musique.

(2) Voir *Revue de Philologie*. XVI. 3. Masqueray : *les systèmes anapestiques dans la tragédie grecque*.

Il est difficile de déterminer avec précision de quelle manière étaient débités les vers du dialogue. D'après le témoignage d'Aristote (*Poétique*. IV. 1149. a. 21), il semble que les trimètres iambiques étaient simplement déclamés. En tout cas, les vers du prologue ne pouvaient être accompagnés de musique, puisque l'αὐλητής n'entrait qu'avec le chœur. Pour les tétramètres trochaïques (1), les systèmes anapestiques et les trimètres intercalés entre des parties lyriques, on employait la παρακαταλογή, qui semble correspondre au récitatif de la musique moderne, et dont l'invention était attribuée à Archiloque (2). Il est, d'ailleurs à remarquer que la simple déclamation devint, très promptement d'un usage presque général.

Les parties dialoguées sont parfois distribuées en couplets symétriques, dont l'alternance rend plus frappantes les diverses péripéties du dialogue. Lorsque l'action se précipite, les scènes forment même des *stichomythies* ou des *distichomythies* (3), suivant que chaque interlocuteur débite un ou deux vers. Enfin, il arrive fréquemment, surtout chez Euripide, qu'un vers soit partagé, entre deux acteurs, en deux ἀντιλαβαί (4). La recherche de la *symétrie* et de l'*eurythmie* est sans doute moindre dans le dialogue que dans les morceaux lyriques. Elle se trahit pourtant jusque dans les scènes les plus pathétiques du drame.

(1) Voir Xénophon. Συμπόσιον. VI. 6.

(2) Plutarque. περὶ μουσικῆς. p. 1140. F : ἀλλὰ μὴν καὶ Ἀρχίλοχος τὴν τῶν τριμέτρων ῥυθμοποιΐαν προσεξηῦρε... καὶ τὴν παρακαταλογὴν καὶ τὴν περὶ ταῦτα κροῦσιν... ἔτι δὲ τῶν ἰαμβείων τὸ τὰ μὲν λέγεσθαι παρὰ τὴν κροῦσιν, τὰ δ' ᾄδεσθαι, Ἀρχίλοχόν φασι καταδεῖξαι, εἶθ' οὕτω χρήσασθαι τοὺς τραγικοὺς ποιητάς·

(3) Pollux. IV. 113 : στιχομυθεῖν δὲ ἔλεγον τὸ παρ' ἓν ἰαμβεῖον ἀντιλέγειν καὶ τὸ πρᾶγμα στιχομυθίαν.

(4) Hésychius : ἀντιλαβαί : διαλογικαὶ ῥήσεις ἐξ ἡμιστιχίων λεγομέναι κατὰ μικρὸν παρὰ τραγικοῖς. Cette distribution des hémistiches correspond exactement à la division du vers par la césure régulière après le trochée second. Cf. Soph. *Electre*. 1220.

SOPHOCLE

I

Électre

SOPHOCLE

I

Electre

Comme toutes les autres tragédies de Sophocle, l'Electre commence régulièrement par le πρόλογος.

Ce prologue a une forme particulière. Il comprend deux éléments. Le premier est un dialogue, en trimètres iambiques, entre le pédagogue et Oreste (v. 1-85). Le second est un μέλος ἀπὸ σκηνῆς d'Electre, en vers *anapestiques hypermètres* (v. 86-120). Il est à remarquer que, dans tout le théâtre de Sophocle, ce prologue est le seul qui contienne un morceau anapestique, de même qu'on n'y trouverait point d'autre monodie, si ce n'est le μέλος d'Antigone, à la fin du κομμός, qui constitue la πάροδος de l'*Œdipe à Colone*.

Aucune particularité n'est à signaler dans le dialogue iambique, si ce n'est peut-être la courte *distichomythie* du pédagogue et d'Oreste, v. 78-81.

Le μέλος anapestique d'Electre est formé de deux parties symétrique de dix-sept vers. Elles commencent toutes deux par un monomètre (86, 103) et se terminent par un parémiaque (102, 120). La correspondance entre les deux éléments du couple serait complète, si le second ne contenait un monomètre (116). L'élément fondamental du système est le dimètre, à coupe régulière après l'anapeste second :

καὶ γῆς ἰσόμοιρ' ἀὴρ, ὥς μοι (1). (87)
— ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | — ⏑⏑ — ⏑

(1) Nous suivons, à peu de variantes près, l'édition Tournier : *les Tragédies de Sophocle*. Paris, Hachette, 1886.

Quelquefois la coupe est reculée d'une syllabe et se place après la première brève de l'anapeste troisième :

ὅσα τὸν δύστηνον ἐμὸν θρηνῶ. (94)

⏑ ⏑ ⏑⏑ — ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑⏑ — ⏓

A côté du dimètre complet, se rencontre aussi le dimètre catalectique, ou parémiaque qui n'a pas de coupe régulière :

λύπης ἀντίρροπον ἄχθος. (120)

— ⏑⏑ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓.

La πάροδος (121-250) a la forme d'un κομμός, ou dialogue lyrique entre Electre et le chœur. Le chant du chœur alterne avec celui de la scène.

Ce κομμός comprend trois couples antistrophiques et une épode, ainsi répartis entre Electre et le coryphée :

στρ. α'	Ch.	— 121	— 127	= 7 v.	= 15 v.
	El.	— 128	— 136	= 8 v.	
ἀντ. α'	Ch.	— 137	— 143	= 7 v.	= 15 v.
	El.	— 144	— 152	= 8 v.	
στρ. β'	Ch.	— 153	— 163	= 10 v.	= 18 v.
	El.	— 164	— 172	= 8 v.	
ἀντ. β'	Ch.	— 173	— 184	= 10 v.	= 18 v.
	El.	— 185	— 192	= 8 v.	
στρ. γ'	Ch.	— 194	— 200	= 8 v.	= 19 v.
	El.	— 201	— 212	= 11 v.	
ἀντ. γ'	Ch.	— 213	— 220	= 8 v.	= 19 v.
	El.	— 221	— 232	= 11 v.	
ἐπῳδ.	Ch.	— 233	— 235	= 3 v.	= 17 v.
	El.	— 236	— 250	= 14 v.	

Le premier couple antistrophique (121-136 = 137-152) est composé dans le rythme *dactylo-trochaïque.*

Les sept premiers vers, attribués au chœur, comprennent deux tétrapodies catalectiques, une pentapodie catalectique, deux tétrapodies dactyliques (εἶδος κατὰ δάκτυλον), et une série iambique syncopée de deux vers :

Ὦ παῖ, παῖ δυστανοτάτας
Ἠλέκτρα ματρὸς, τίν' ἀεὶ
τάκεις ὧδ' ἀκόρεστον οἰμωγὰν
τὸν πάλαι ἐκ δολερᾶς ἀθεώτατα
ματρὸς ἁλόντ' ἀπάταις Ἀγαμέμνονα
κακᾷ τε χειρὶ πρόδοτον; ὡς ὁ τάδε πορὼν
ὄλοιτ', εἴ μοι θέμις τάδ' αὐδᾶν.
⏑ – ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑
⏑ – ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑
⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Les huit vers, attribués à Electre, sont formés d'une tripodie, de quatre tétrapodies (εἶδος κ. δ.), d'une hexapodie, et d'une série iambique syncopée de deux vers :

Ὦ γενέθλα γενναίων,
ἥκετ' ἐμῶν καμάτων παραμύθιον.
Οἶδά τε καὶ ξυνίημι τάδ', οὔ τί με
φυγγάνει, οὐδ' ἐθέλω προλιπεῖν τόδε,
μὴ οὐ τὸν ἐμὸν στενάχειν πατέρ' ἄθλιον.
Ἀλλ', ὦ παντοίας φιλότητος ἀμειβομέναι χάριν,
ἐᾶτε μ' ὧδ' ἀλύειν,
αἰαῖ, ἱκνοῦμαι.
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ – ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
– ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Le second couple antistrophique (153-172 = 173-192) est composé dans le même rythme. Les dix premiers vers, chantés par le chœur, comprennent une série iambique syncopée de quatre

vers, un hexamètre dactylique, une nouvelle série iambique syncopée de trois vers, une tétrapodie dactylique ou εἶδος κ. δ. et, enfin, une série iambique syncopée.

Οὔτοι σοὶ μούνᾳ, τέκνον,
ἄχος ἐφάνη βροτῶν,
πρὸς ὅ τι σὺ τῶν ἔνδον εἶ περισσά,
οἷς ὁμόθεν εἶ καὶ γονᾷ ξύναιμος,
οἵα Χρυσόθεμις ζωει ταὶ Ἴφιάνασσα,
κρυπτᾷ τ' ἀχέων ἐν ἥβᾳ
ὄλβιος, ὃν ἁ κλεινὰ
γᾶ ποτε Μυκηναίων
δέξεται εὐπατρίδαν, Διὸς εὔφρονι
βήματι μολόντα τάνδε γᾶν Ὀρέσταν.
— ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑.

Les huit vers attribués à Electre sont : une série iambique syncopée de deux vers, quatre tétrapodies dactyliques ou εἶδος κ. δ. et une nouvelle série iambique syncopée de deux vers.

Ὃν γ' ἐγὼ ἀκάματα προσμένουσ', ἄτεκνος,
τάλαιν', ἀνύμφευτος, αἰὲν οἰχνῶ
δάκρυσι μυδαλέα, τὸν ἀνήνυτον
οἶτον ἔχουσα κακῶν· ὃ δὲ λάθεται
ὧν τ' ἔπαθ' ὧν τ' ἐδάη· Τί γὰρ οὐκ ἐμοὶ
ἔρχεται ἀγγελίας ἀπατώμενον;
Ἀεὶ μὲν γὰρ ποθεῖ,
ποθῶν δ' οὐκ ἀξιοῖ φανῆναι·

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑.

Avec le troisième couple antistrophique (194-212 = 213-232), le rythme change : il est *logaédique*.

Les huit vers du chœur sont une série logaédique de forme anapestique (sept vers), suivie d'une tripodie trochaïque :

Οἰκτρὰ μὲν νόστοις αὐδὰ,
οἰκτρὰ δ' ἐν κοίταις πατρῴαις,
ὅτε οἱ παγχάλκων ἀνταία
γενύων ὡρμάθη πλαγά.
Δόλος ἦν ὁ φράσας, ἔρος ὁ κτείνας,
δεινὰν δεινῶς προφυτεύσαντες
μορφὰν εἴτ' οὖν θεὸς εἴτε βροτῶν
ἦν ὁ ταῦτα πράσσων.
⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —.

Les onze vers d'Electre sont une série logaédique de forme trochaïque, suivie d'une tétrapodie dactylique ou εἶδος κ. δ., et d'un dimètre iambique catalectique. La série logaédique comprend neuf vers ; le cinquième est un phérécratéen premier catalectique :

Ὦ πασᾶν κείνα πλέον ἁμέρα
ἐλθοῦσ' ἐχθίστα δή μοι·
ὦ νὺξ, ὦ δείπνων ἀρρήτων
ἔκπαγλ' ἄχθη·

τοὺς ἐμὸς ἵδε πατὴρ
θανάτους αἰκεῖς διδύμαιν χειροῖν,
αἳ τὸν ἐμὸν εἷλον βίον πρόδοτον, αἳ μ' ἀπώλεσαν·
οἷς θεὸς ὁ μέγας Ὀλύμπιος
ποίνιμα πάθεα παθεῖν πόροι,
μηδέ ποτ' ἀγλαΐας ἀποναίατο
τοιάδ' ἀνύσαντες ἔργα.
⏑ – ⏑ – ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ⏑
– ⏑ – ⏑ – ⏑ –
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ –
⏑ – ⏑ –
⏑ ◡ ◡ ◡ ◡ ◡ ⏑
◡ ◡ ⏑ – ⏑ ◡ ◡ ⏑ – ⏑
– ◡ ◡ ◡ ⏓ ⏑ ◡ ⏓ ◡ ◡ ◡ ⏑ ◡ ⏑ ◡ ⏒
– ◡ ◡ ◡ ◡ ◡ ◡ ⏑ ◡ ⏑
– ◡ ◡ ◡ ◡ ◡ ◡ ⏑ ◡ ⏑
⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡
– ◡ ◡ ◡ ⏑ ◡ ⏓ ⏒.

Le rythme de l'épode (233-250) est également le *logaédique* Les trois premiers vers, chantés par le chœur, sont une série à deux temps catalectique, de forme spondaïque :

Ἀλλ'· οὖν εὐνοίᾳ γ' αὐδῶ,·
μάτηρ ὡσεί τις πιστὰ,
μὴ τίκτειν σ' ἄταν ἄταις.
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ –
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ –
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ –

Les vers suivants, chantés sur la scène par Electre, sont formés de deux tétrapodies dactyliques (εἶδος κ. δ.); d'une série à deux temps catalectique, commençant par un phérécratéen premier catalectique et comprenant cinq vers; d'un phérécratéen premier catalectique; d'un vers constitué par la réunion de deux phérécratéens premiers catalectiques; de deux tripodies trochaïques catalectiques; d'un glyconique second catalectique; et, enfin, d'une série trochaïque catalectique de deux vers :

Καὶ τί μέτρον κακότητος ἔχω ; φέρε,
πῶς ἐπὶ τοῖς φθιμένοις ἀμελεῖν καλόν ;
ἐν τίνι τοῦτ' ἔβλαστ' ἀνθρώπων ;
μήτ' εἴην ἔντιμος τούτοις,
μήτ', εἴ τῳ πρόσκειμαι χρηστῷ,
ξυνναίοιμ' εὔκηλος, γονέων
ἐκτίμους ἴσχουσα πτέρυγας
ὀξυτόνων γόων.
Εἰ γὰρ ὁ μὲν θανὼν γᾶ τε καὶ οὐδὲν ὤν
κείσεται τάλας,
οἱ δὲ μὴ πάλιν
δώσουσ' ἀντιφόνους δίκας,
ἔρροι τ' ἂν αἰδὼς
ἁπάντων τ' εὐσέβεια θνατῶν.
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

L'ἐπεισόδιον α' (251-471) comprend : 1°) un dialogue en trimètres iambiques entre le chœur et Electre (251-327) ; — 2°) un dialogue en trimètres iambiques entre Chrysothémis, le chœur et Electre (327-471).

La fin du premier dialogue (310-323) est ainsi répartie entre le chœur et Electre :

2 — 2 ; 2 — 1 ; 2 — 1 ; 1 — 1 ; 1 — 1 ;

c'est-à-dire que les quatre premiers vers forment une *distichomythie* et les quatre derniers une *stichomythie.*

Dans le second dialogue, il y a également une *stichomythie* entre Electre et Chrysothémis (385-414).

Le στάσιμον α' est formé d'un couple antistrophique et d'une épode (472-515) :

στρ.	— 472	— 486	= 11 v.	
ἀντ.	— 487	— 501	= 11 v.	
ἐπῳδ.	502	— 515	= 12 v.	

Le couple antistrophique (472-486 = 487-501) est composé dans le rythme *logaédique.* Les onze vers de la strophe comprennent un vers logaédique de forme choriambique ; un phérécratéen premier catalectique ; une série trochaïque catalectique de quatre vers ; un phérécratéen premier acatalectique, et, enfin, une série trochaïque catalectique de quatre vers.

Εἰ μὴ 'γὼ παράφρων μάντις ἔφυν καὶ γνώμας
λειπομένα σοφᾶς,
εἶσιν ἁ πρόμαντις
Δίκα, δίκαια φερομένα χεροῖν κράτη·
μέτεισιν, ὦ τέκνον, οὐ μακροῦ χρόνου.
Ὕπεστί μοι θράσος,
ἀδυπνόων κλύουσαν
ἀρτίως ὀνειράτων.
Οὐ γάρ ποτ' ἀμναστεῖ γ' ὁ φύσας Ἑλλάνων ἄναξ,
οὐδ' ἁ παλαιὰ χαλκόπλακτος ἀμφάκης γένυς,
ἃ νιν κατέπεφνεν αἰσχίσταις ἐν αἰκίαις.
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
^

L'épode (502-515 est de forme *iambique*. L'élément constitutif en est la tripodie iambique.

Ὦ Πέλοπος ἁ πρόσθεν
πολύπονος ἱππεία,
ὡς ἔμολες αἰανὴ
τᾷδε γᾷ.
Εὖτε γὰρ ὁ ποντισθεὶς
Μυρτίλος ἐκοιμάθη,
παγχρυσέων δίφρων
δυστάνοις αἰκίαις
πρόρριζος ἐκριφθεὶς,
οὔ τί πω
ἔλιπεν ἐκ τοῦδ' οἴκους
πολυπάμονας αἰκιά. (1)
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
^

(1) Nous suivons pour ces trois derniers vers l'édition Tournier. Il faudrait scander le texte de Laurentianus de la manière suivante :

οὔ τίς πω
ἔλειπεν ἐκ τοῦδ' οἴκους
πολύπονος αἰκία.
⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑.

L'ἐπεισόδιον β' (516-1057) comprend : 1°) un dialogue, en trimètres iambiques entre Clytemnestre, Electre et le chœur (516-659); 2°) un dialogue, en trimètres iambiques, entre le pédagogue, le chœur, Clytemnestre et Electre (660-803); — 3°) un couplet d'Electre en trimètres iambiques (804-822); — 4°) un dialogue lyrique, ou κομμός, entre Electre et le chœur (823-870); — 5°) un dialogue, en trimètres iambiques, entre Chrysothémis, Electre et le chœur (871-1057).

Le premier dialogue contient une *distichomythie* entre Clytemnestre et Electre (622-633).

La première partie du second dialogue (660-680) présente une composition symétrique :

Péd.	2.	
Ch.	1.	
Péd.	2.	
Ch.	1.	
Péd.	2.	= *distichomythie.*
Clyt.	2.	
Péd.	1.	
Clyt.	2.	
Péd.	1.	
El.	1.	
Clyt.	1.	
Péd.	1.	
El.	1.	
Clyt.	2.	

Dans la troisième partie de ce même dialogue, on remarque une *stichomythie* de Clytemnestre et d'Electre (791-796).

Le dialogue lyrique ou κομμός entre Electre et le chœur (823-870) est formé de deux couples antistrophiques :

στρ. α'.	— 823	— 836	=	9 v.
ἀντ. α'.	— 837	— 848	=	9 v.

στρ. β'. — 849 — 859 = 10 v.
ἀντ. β'. — 860 — 870 = 10 v.

Non seulement il y a entre la strophe et l'antistrophe de chaque couple une exacte correspondance dans le rythme, mais la distribution des vers ou des fragments de vers entre Electre et le chœur y est identique.

Le premier couple antistrophique (823-836 = 837-848), appartient au rythme *logaédique* : il est composé d'une série logaédique de forme choriambique :

Ποῦ ποτε κεραυνοὶ Διὸς, ἢ ποῦ φαέθων Ἅλιος, εἰ ταῦτ' ἐφορῶντες κρύπτουσιν ἕκηλοι ;
— Ἔ ἔ, ἀιαῖ.
— Ὦ παῖ, τί δακρύεις ;
— Φεῦ.
— Μηδὲν μέγ' ἀύσῃς.
— Ἀπολεῖς.
— Πῶς ;
— Εἰ τῶν φανερῶς οἰχομένων εἰς Ἀΐδαν ἐλπίδ' ὑποίσεις, κατ' ἐμοῦ τακομένας μᾶλλον ἐπεμβάσῃ.

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑
⏑ ⏑ ⏖ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑
—
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑
⏑ ⏑ ⏖ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏓

Le second couple antistrophique (849-859 = 860-870) est également composé dans le rythme *logaédique*. Après un vers trochaïque syncopé, vient une série anapestique spondaïque de trois vers ; on a ensuite un phérécratéen premier catalectique, un système trochaïque de trois vers, et, enfin, une série logaé-

dique de deux vers, dont le dernier est un phérécratéen premier acatalectique.

— Δειλαία δειλαίων κυρεῖς.
— Κἀγὼ τοῦδ' ἵστωρ, ὑπερίστωρ,
πανσύρτῳ παμμύνῳ πολλῶν.
δεινῶν τε στυγνῶν τ' ἀχέων·
— Εἴδομεν ἃ θροεῖς·
— Μή μέ νυν μηκέτι
παραγάγῃς, ἵν' οὐ
— Τί φῄς ;
— πάρεισιν ἐλπίδων ἔτι κοινοτόκων
εὐπατρίδων τ' ἀρωγαί.

— ⏑ — ⏑ — ⏑ ◡ ⏑
⏑ — ⏑ — ⏑ ◡ ◡ ⏑ —
⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑ —
⏑ — ⏑ — ⏑ ◡ ◡ ⏑ ¯ ^
⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ⏑ ◡ ^
⏑ ◡ — ⏑ ◡ ◡
◡ ◡ ◡ ⏑ ◡ ⏑
◡ ⏑
◡ ⏑ ◡ ⏑ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ^
⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ⏑ —

Enfin, dans le dialogue entre Chrsyothémis, Electre et le chœur, on remarque une *distichomythie* entre Electre et Chrysothémis (870-890), et des *stichomythies* d'Electre et de Chysothémis (920-923; 1023-1048). Le dialogue se termine par deux couplets symétriques de trois vers, ou tristiques, d'Electre et de Chrysothémis (1052-1057).

Le στάσιμον β' (1058—1097) comprend deux couples antistrophiques :

{ στρ. α' — 1058 — 1069 = 8 v.
{ ἀστ. α' — 1070 — 1081 = 8 v.

{ στρ. β' — 1082 — 1089 = 6 v.
{ ἀντ. β' — 1090 — 1097 = 6 v.

Le premier couple (1058-1069 = 1070-1081) appartient au rythme *logaédique*. Les trois premiers vers forment une série logaédique composée d'un diiambe, de quatre glyconiques premiers catalectiques et d'un alcaïque décasyllabe. Les deux vers suivants sont des glyconiques seconds catalectiques ; et, enfin, après un phérécratéen second acatalectique, la strophe se termine par une série logaédique de deux vers, constituée par la juxtaposition de trois glyconiques premiers catalectiques et d'un alcaïque décasyllabe.

Τί τοὺς ἄνωθεν φρονιμωτάτους οἰωνοὺς
ἐσορώμενοι τροφᾶς κηδομένους ἀφ' ὧν τε βλάστω-
σιν ἀφ' ὧν τ' ὄνασιν εὕρωσι, τάδ' οὐκ ἐπ' ἴσας τελοῦμεν;
Ἀλλ' οὐ τὰν Διὸς ἀστραπὰν
καὶ τὰν οὐρανίαν Θέμιν,
δαρὸν οὐκ ἀπόνητοι.
Ὦ χθονία βροτοῖσι φάμα, κατά μοι βόασον οἰκτρὰν
ὄπα τοῖς ἔνερθ' Ἀτρείδαις, ἀχόρευτα φέρουσ' ὀνείδη.

⏑ –́ ⏑ –́ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ –́
⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ –́
⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑
–́ – –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ ∧
–́ – –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ ∧
–́ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ –
–́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ –́
⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ –

Le second couple (1083-1089 = 1090-1097) est également *logaédique*. Le premier vers est un phérécratéen second acatalectique. Après une hexapodie trochaïque catalectique vient un phérécratéen premier à catalexe après le deuxième temps fort et la strophe se termine par une série trochaïque syncopée catalectique de trois vers.

Οὐδεὶς τῶν ἀγαθῶν γὰρ
ζῶν κακῶς εὔκλειαν αἰσχῦναι θέλει
νώνυμος, ὦ παῖ παῖ

ὡς καὶ σὺ πάγκλαυτον αἰῶνα κοινὸν εἵλου,
τὸ μὴ καλὸν καθοπλίσασα δύο φέφειν ἐν ἑνὶ λόγῳ,
σοφά τ' ἄρίστα τε παῖς κεκλῆσθαι.

⏑ – ⏑ ◡ ◡ ⏑ –
⏑ ◡ ⏑ – ⏑ ◡ ⏑ – ⏑ ◡ ◡̂
⏑ ◡ ◡ ⏑ ⏑ –
– ⏑ ◡ ⏑ ⏑ ◡ ⏑ ⏑ ◡ ⏑ ◡ ⏑ ⏑
◡ ⏑ ◡ ⏑ ◡ ⏑ ◡ ⏑ ◡ ◡ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ◡ ◡ ⏑
◡ ⏑ ◡ ⏑ ⏑ ◡ ⏑ ◡ ⏑ ⏑

L'ἐπεισόδιον γ' (1098-1383) est formé de trois parties : 1°) un dialogue iambique entre Oreste, le chœur et Electre (1098-1231); 2°) un dialogue, en partie lyrique, en partie iambique, entre Oreste et Electre (1232-1287); 3°) un dialogue iambique entre Oreste, Electre et le pédagogue (1288-1383).

Dans le premier dialogue, entre Oreste, le chœur et Electre, nous devons remarquer les vers *anapestiques* d'Electre (1160-1164) :

Οἴμοι μοι.
Ὦ δέμας οἰκτρόν.
Φεῦ, φεῦ·
Ὦ δεινοτάτας.
οἴμοι μοι...
– ⏑ –
– ◡ ◡ – ⏑
– ⏑
– ⏑ ◡ ◡ ⏑
– ⏑ –

et les *stichomythies* d'Electre et d'Oreste (1176-1207; 1210-1219). Les vers 1209, 1219-1226 sont partagés en ἀντιλαβαί.

Le dialogue, en partie lyrique, en partie iambique, entre Oreste et Electre est, avec celui des *Trachiniennes* (v. 971), le seul duo ἀπὸ σκηνῆς que nous trouvions dans le théâtre de Sophocle. Il comprend un couple antistrophique et une épode :

στρ. α'	— 1232	— 1252	= 20 v.	
ἀντ. α'	— 1253	— 1272	= 20 v.	
ἐπῳδ.	— 1273	— 1287	= 14 v.	

La strophe et l'antistrophe nous offrent un exemple de la composition *épirrhématique*, suivant laquelle des vers iambiques s'intercalent régulièrement et en nombre fixe entre les parties lyriques. On a, en effet, dans la strophe et l'antistrophe :

Electre : quatre vers lyriques.
Oreste : un *trimètre iambique.*
Electre : un vers lyrique.
Oreste : un *trimètre iambique.*
Electre : cinq vers lyriques.
Oreste : deux *trimètres iambiques.*
Electre : quatre vers lyriques.
Oreste : deux *trimètres iambiques.*

Le rythme des vers lyriques d'Electre est le *dogmiaque*. On a ainsi :

Electre : série *dogmiaque* de trois vers, suivie d'un trimètre iambique :

Ἰὼ γοναί,
γοναὶ σωμάτων ἐμοὶ φιλτάτων,
ἐμόλετ' ἀρτίως,
ἐφηύρετ', ἤλθετ', εἰδεθ' οὓς ἐχρῄζετε.
⏑ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖

Oreste : un *trimètre iambique.*

Electre : un *bacchiaque* :

Τί δ' ἔστιν ;
⏑ ⏖⏖ ⏖

Oreste : un *trimètre iambique* :

Electre : série *dogmiaque* de cinq vers :

Ἀλλ' οὐ τὰν Ἄρτεμιν
τὰν αἰὲν ἀδμήταν
τόδε μὲν οὔ ποτ' ἀξιώσω τρέσαι

περισσὸν ἄχθος ἔνδον
γυναικῶν ὂν ἀεί.
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑.

Oreste : deux *trimètres iambiques.*

Electre : série *dogmiaque* de quatre vers :

Ὀτοτοτοτοῖ τοτοῖ,
ἀνέφελον ἐπέβαλες οὔ ποτε καταλύσιμον,
οὐδέ ποτε λησόμενον ἀμέτερον
οἷον ἔφυ κακόν.
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Oreste : deux *trimètres iambiques.*

La composition de l'épode ne présente pas la même régularité. On a, en effet, après trois vers lyriques d'Electre, une nouvelle série de deux vers lyriques, dont le premier est partagé entre Oreste et Electre ; puis un trimètre iambique d'Oreste; un vers lyrique d'Electre; un vers lyrique d'Oreste, et enfin six vers lyriques d'Electre. Tout le morceau appartient au rythme *iambo-dogmiaque* : il peut se scander ainsi :

Electre : série *iambo-dogmiaque* :

Ἰὼ χρόνῳ μακρῷ φιλτάταν
ὁδὸν ἐπαξιώσας ὧδέ μοι φανῆναι
μή τί με, πολύπονον ὧδ' ἰδών,
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

Oreste et Electre : série *iambique* (trimètres iambiques catalectiques).

— Τί μὴ ποίησω ;

— μή μ' ἀποστερήσῃς

Τῶν σῶν προσώπων ἡδονὰν μεθέσθαι·

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —

⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓

— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓

Oreste : *trimètre iambique.*

Electre : *bacchiaque* :

Ξυναινεῖς ;

⏑ ⏑⏑ ⏓

Oreste : *bacchiaque* :

Τί μὴν οὔ ;

⏑ ⏑⏑ ⏓

Electre : série *iambo-dogmiaque* (les troisième et quatrième vers sont des trimètres iambiques catalectiques; le cinquième est un dimètre trochaïque).

Ὦ φίλαι, ἔκλυον ἂν ἐγὼ οὐδ' ἂν ἤλπισ' αὐδάν.

ἔσχον ὀργὰν

ἄναυδον οὐδὲ σὺν βοᾷ κλύουσα

τάλαινα. Νῦν δ' ἔχω σε· προὐφάνης δὲ

φιλτάταν ἔχων πρόσοψιν,

ἃς ἐγὼ οὐδ' ἂν ἐν κακοῖς λαθοίμαν·

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑⏑ ⏓

⏓ ⏑ ⏖ ⏓

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏖ ⏑

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏖ ⏑

⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓ ⏑

— ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓

Enfin, dans le dialogue iambique entre Oreste, Electre et le pédagogue, nous devons relever la *stichomythie* du pédagogue et d'Oreste (1340-1343), les ἀντιλαβαί d'Oreste et d'Electre, au vers 1347; et, dans les vers 1364-1383, la distribution symétrique du dialogue entre les trois interlocuteurs :

Pédagogue = 8.
Oreste = 4.
Electre = 8.

Le στάσιμον γ' (1384-1397) ne comprend qu'un seul couple antistrophique :

στρ. — 1384 — 1390 = 6 v.
ἀντ. — 1391 — 1397 = 6 v.

Il est composé dans le rythme *iambo-dogmiaque*. La strophe comprend un dimètre trochaïque syncopé, un vers dogmiaque, un trimètre iambique, un vers dogmiaque, et, enfin, un dimètre et un trimètre iambiques.

Ἴδεθ' ὅποι προνέμεται
τὸ δυσέριστον αἷμα φυσῶν Ἄρης·
βεβᾶσιν ἄρτι δωμάτων ὑπόστεγοι
μετάδρομοι κακῶν πανουργημάτων ἄφυκτοι κύνες·
ὥστ' οὐ μακρὰν ἔτ' ἀμμενεῖ
τοὐμὸν φρενῶν ὄνειρον αἰωρούμενον.

⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓ ⏑ ⏑
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓

L'ἔξοδος (1398-1510) est formé de trois parties : 1°) un dialogue, en partie lyrique, en partie iambique, entre Electre, le chœur, Oreste et Clytemnestre (cette dernière est derrière la scène (1398-1440); 2°) un dialogue iambique entre Egisthe, Oreste et Electre (1441-1056); 3°) un couplet anapestique du chœur (1507-1510).

Le dialogue, en partie lyrique, en partie iambique, entre Electre, le chœur, Oreste et Clytemnestre, comprend deux couples antistrophiques, disposés de la manière suivante :

στρ. α'. 1398 — 1403 = 6 v.
στρ. β'. 1404 — 1421 = 15 v.
ἀντ. α'. 1422 — 1427 = 6 v.
ἀντ. β'. 1428 — 1440 = 15 v.

La première strophe (1398-1403 = 1422-1427) est tout entière en *trimètres iambiques*, ainsi distribués entre Electre et le chœur : après deux trimètres iambiques, attribués à Electre, viennent deux couples de trimètres iambiques, dans chacun desquels le premier trimètre est partagé entre le chœur et Electre.

La seconde strophe (1404-1411 = 1428-1440) est *iambique* et la composition en est *épirrhématique*. Elle commence par deux vers iambiques de Clymnestre : le premier est une tripodie iambique :

Αἰαῖ. Ἰὼ στέγαι
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́;

le second, un trimètre iambique. Electre prononce de même un iambique trimètre ; puis vient un vers trochaïque syncopé, de forme crétique, chanté par le chœur :

Ἤκουσ' ἀνήκουστα δύστανος, ὥστε φρῖξαι.
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́ ⏑́ ⏑́

Il est suivi d'un iambique trimètre de Clytemnestre, auquel succèdent trois iambiques trimètres, partagés entre Electre et Clytemnestre. Electre débite le premier hémistiche du premier, Clytemnestre le second hémistiche du premier et le premier hémistiche du second ; Electre le second hémistiche du deuxième et le troisième. Le chœur chante ensuite deux vers *dactylo-trochaïques*, dont le second est catalectique :

Ὦ πόλις, ὦ γενεὰ τάλαινα, νῦν σε
μοῖρα καθαμερία φθίνει.
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑
∧

Ces dactylo-trochées sont suivis de deux trimètres iambiques partagés en ἀντιλαβαί entre Clytemnestre et Electre ; et, enfin, le chœur chante trois vers, dont le premier est un *trochaïque syncopé* de forme crétique, le second un trimètre iambique et le troisième un *dimètre iambique hypermètre*.

Τελοῦσ' ἀραί· ζῶσιν οἱ γᾶς ὑπαὶ κείμενοι·
παλίρρυτον γὰρ αἷμ' ὑπεξαιροῦσι τῶν
κτανόντων οἱ πάλαι θανόντες.
⏑ –́ ⏑ –́ –́ ⏑ –́ –́ ⏑ –́ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́
⏑ –́ – –́ ⏑ –́ ⏑ –́ –́.

Dans le dialogue iambique entre Egisthe, Oreste et Electre, nous n'avons à remarquer que la *stichomythie* d'Egisthe et d'Electre (1450-1457), et dans les vers 1472-1481, la disposition suivante du dialogue :

Eg. = 2.
Or. = 1.
Eg. Or. = 1 (ἀντιλαβαί).
Eg. 1 + ½ } = 3.
Or. ½ + 1 }
Eg. = 2.
Or. = 1.

Enfin les vers 1491-1498 comprennent une *distichomythie* d'Oreste et d'Egisthe.

L'ἐξόδιον du chœur est un *système anapestique hypermètre*, terminé par un parémiaque :

Ὦ σπέρμ' Ἄτρεως, ὡς πολλὰ παθὸν
δι' ἐλευθερίας μόλις ἐξῆλθες
τῇ νῦν ὁρμῇ τελεωθέν.
– –́ –́ ⏑ ⏑ –́ – –́ –́ ⏑ ⏑ –́
⏑ ⏑ –́ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ –́ – –́
– –́ –́ – –́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏓́.

SOPHOCLE

II

Œdipe-Roi

SOPHOCLE

II

Œdipe-Roi

Le πρόλογος (1-150) comprend :

1°) un dialogue, en trimètres iambiques entre Œdipe et le prêtre (1-84), dans lequel nous n'avons à remarquer qu'une courte *distichomythie* (78-83);

2°) un dialogue iambique entre Œdipe et Créon (85-146). Après un vers de transition (84), s'engage une *distichomythie* entre Œdipe et Créon (85-94), puis le dialogue se continue 95-105) de la façon suivante :

Cr. 4.
Œd. 1.
Cr. 2.
Œd. 1.
Cr. 2.
Œd. 1.

il se termine par une nouvelle *distichomythie* (106-131) et un couplet d'Œdipe (132-146);

3°) un quatrain du prêtre (147-150).

La πάροδος (151-215) est formée de trois couples antistrophiques :

στρ. α'	— 151	— 159	=	7 v.
ἀντ. α'	— 160	— 166	=	7 v.
στρ. β'	— 167	— 177	=	8 v.
ἀντ. β'	— 178	— 189	=	8 v.
στρ. γ'	— 190	— 203	=	12 v.
ἀντ. γ'	— 204	— 215	=	12 v.

Le premier couple (151-159 = 160-169) est composé dans le rythme *dactylique*. Les trois premiers vers comprennent deux hexapodies dactyliques séparées par un dimètre iambique; puis, après deux tétrapodies dactyliques, dont la première est syncopée et la seconde est l'εἶδος κατὰ δάκτυλον, viennent deux hexapodies dactyliques :

Ὦ Διὸς ἀδυεπὲς φάτι, τίς ποτε τᾶς πολυχρύσου
Πυθῶνος ἀγλαὰς ἕβας
Θήβας ; Ἐκτέταμαι φοβερὰν φρένα, δείματι πάλλων,
ἰήιε Δάλιε Παιὰν,
ἀμφὶ σοὶ ἀζόμενος τί μοι ἢ νέον,
ἢ περιτελλομέναις ὥραις πάλιν ἐξανύσεις χρέος.
Εἰπέ μοι, ὦ χρυσέας τέκνον Ἐλπίδος, ἄμβροτε Φάμα.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –

Le second couple (167-177 = 178-189) est *dactylo-trochaïque*

Ὦ πόποι, ἀνάριθμα γὰρ φέρω
πήματα· νοσεῖ δέ μοι πρόπας στόλος, οὐδ' ἔνι φροντίδος ἔγχος
ᾧ τις ἀλέξεται. Οὔτε γὰρ ἔκγονα
κλυτᾶς χθονὸς αὔξεται οὔτε τόκοισιν
ἰηίων καμάτων ἀνέχουσι γυναῖκες·
ἄλλον δ' ἄν ἄλλῳ προσίδοις ἅπερ εὔπτερον ὄρνιν
κρεῖσσον ἀμαιμακέτου πυρὸς ὄρμενον
ἀκτὰν πρὸς ἑσπέρου θεοῦ·

– ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
– ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
– ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

— ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑

Le troisième couple (190-203 = 204-215) est *iambique* :

Ἄρεά τε τὸν μαλερὸν, ὃς νῦν ἄχαλκος ἀσπίδων
φλέγει με περιδόατος ἀντιάζων,
παλίσσυτον δράμημα νωτίσαι πάτρας
ἄπουρον, εἴτ' ἐς μέγαν
θάλαμον Ἀμφιτρίτας,
εἴτ' ἐς τὸν ἀπόξενον ὅρμων
Θρῄκιον κλύδωνα·
τέλει γὰρ εἴ τι νύξ ἀφῇ,
τοῦτ' ἐπ' ἦμαρ ἔρχεται·
τὸν, ὦ τᾶν πυρφόρων
ἀστραπᾶν κράτη νέμων,
ὦ Ζεῦ πάτερ, ὑπὸ σῷ φθίσον κεραυνῷ.
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑.

Dans l'ἐπεισόδιον α' (216-462), deux parties sont à distinguer :

1°) un dialogue iambique entre Œdipe et le chœur, représenté par son coryphée (216-315). On y remarque deux *stichomythies* (282-283 ; 290-293).

2°) un dialogue iambique entre Tirésias, Œdipe et le coryphée (316-462). Il présente les dispositions suivantes :

320-333 } = *distichomythie* de Tirésias et d'Œdipe.
337-340 }

341-342 } = *stichomythie* de Tirésias et d'Œdipe.
356-365 }

366-371 :

Tir. 2.
Œd. 1.
Tir. 1.
Œd. 2.

372-379 :

Tir. 2.
Œd. 2.
Tir. 2.
Œd. 1.
Tir. 1.

435-446 = *stichomythie*, précédée et suivie de distiques de Tirésias et d'Œdipe.

Le στάσιμον α' (462-512) est formé de deux couples antistrophiques :

{ στρ. α' — 463 — 472 = 9 v. }
{ ἀντ. α' — 473 — 482 = 9 v. }

{ στρ. β' — 483 — 497 = 8 v. }
{ ἀντ. β' — 498 — 512 = 8 v. }

Le premier couple (463-472 = 473-482) est *logaédique*. On a d'abord deux vers logaédiques constitués par la juxtaposition d'un glyconique troisième catalectique syncopé et d'un ithyphallique à anacrouse; puis, deux prosodiaques premiers acatalectiques; un prosodiaque premier catalectique; deux dimètres anapestiques, et, enfin, un prosodiaque premier catalectique et un ithyphallique :

Τίς ὅντιν' ἀ θεσπιέπεια Δελφὶς εἶπε πέτρα
ἄρρητ' ἀρρήτων τελέσαντα φοινίαισι χέρσιν ;
Ὥρα νιν ἀελλάδων
ἵππων σθεναρώτερον
φυγᾷ πόδα νωμᾶν·
Ἔνοπλος γὰρ ἐπ' αὐτὸν ἐπενθρώσκει
πυρὶ καὶ στεροπαῖς ὁ Διὸς γενέτας,
δειναὶ δ' ἅμ' ἕπονται
Κῆρες ἀναπλάκητοι.

⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓
— ⏖ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓
⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓.

Le deuxième couple (483-497 = 498-512) appartient au rythme *ionique mineur*, de forme *choriambique*. Nous le scandons dans le mètre ionique ; mais on pourrait aussi le ramener au rythme *dactylique*.

Δεινὰ μὲν οὖν, δεινὰ ταράσσει σοφὸς οἰωνοθέτας,
οὔτε δοκοῦντ' οὔτ' ἀποφάσκονθ'· ὅ τι λέξω δ' ἀπορῶ.
πέτομαι δ' ἐλπίσιν οὔτ' ἐνθάδ' ὁρῶν οὔτ' ὀπίσω.
Τί γὰρ ἢ Λαβδακίδαις
ἢ τῷ Πολύβου νεῖκος ἔκειτ' ; Οὔτε πάροιθέν ποτ' ἔγωγ' οὔτε τανῦν πω
ἔμαθον πρὸς ὅτου δὴ βασάνῳ < ⏓ ⏑ ⏑ — >
ἐπὶ τὰν ἐπίδαμον φάτιν εἶμ' Οἰδιπόδα Λαβδακίδαις
ἐπίκουρος ἀδήλων θανάτων·

— ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖

⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑

στρ.	ἀντ.
Chœur : 1 v.	Chœur : 1 v.
Œdipe : 1 v.	*Jocaste* : 1 v.
Chœur : 1 v.	Chœur : 1 v.

Œdipe. Chœur. *Œdipe* : 1 v. *Jocaste.* Chœur. *Jocaste.* : 1 v.

Les deux éléments du couple (650-667 = 679-696) sont composées dans le rythme *iambo-dogmiaque.* Nous scandons la strophe :

Chœur :

Πιθοῦ θελήσας φρονήσας τ', ἄναξ, λίσσομαι.
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏓

Œdipe :

Τί σοι θέλεις δῆτ' εἰκάθω ;
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓

Chœur :

Τὸν οὔτε πρὶν νήπιον νῦν τ' ἐν ὅρκῳ μέγαν καταίδεσαι.
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓

Œdipe :

Οἶσθ' οὖν ἃ χρῄζεις ;

Chœur :

Οἶδα.

Œdipe :

Φράζε δὴ τί φῄς.
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓

Chœur :

Τὸν ἐναγῆ φίλον μήποτ' ἐν αἰτίᾳ
σὺν ἀφανεῖ λόγῳ σ' ἄτιμον βαλεῖν.
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏓

Œdipe :

Εὖ νυν ἐπίστω, ταῦθ' ὅταν ζητῇς, ἐμοὶ
ζητῶν ὄλεθρον ἢ φυγὴν ἐκ τῆσδε γῆς·
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓

Chœur :

Οὐ τὸν πάντων θεῶν θεὸν πρόμον
Ἅλιον· ἐπεὶ ἄθεος ἄφιλος ὅ τι πύματον
ὀλοίμαν, φρόνησιν εἰ τάνδ' ἔχω.
Ἀλλά μοι δυσμόρῳ γᾶ φθίνουσα τρύχει
ψυχὰν, τάδ' εἰ κακοῖς κακὰ
προσάψει τοῖς πάλαι τὰ πρόσφατα.

— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓

Les deux derniers des neuf trimètres iambiques (668-678), qui séparent les éléments antistrophiques sont ainsi partagés entre Œdipe et Créon :

Œdipe : 1/2,
Créon : 1/2 + 1,

c'est-à-dire que le premier de ces deux vers est divisé en ἀντιλαβαί.

5°) un dialogue iambique entre Jocaste, Œdipe et le chœur (697-862). Du vers 726 au vers 749, ce dialogue est distribué en parties symétriques entre Œdipe et Jocaste :

Œd. 2.
Joc. 1.
Œd. 2.
Joc. 1.
Œd. 1.
Joc. 2.
Œd. 1.
Joc. 2.

Œd. 1.
Joc. 1.

Œd. 2.
Joc. 2.

Œd. 2.
Joc. 1.
Œd. 2.
Joc. 1.

On a, de même, de 836 à 841 :

Œd. 2.
Joc. 1.
Œd. 2.
Joc. 1.

Le στάσιμον β′ (863-910) est formé de deux couples antistrophiques :

$$\left\{\begin{array}{l}\text{στρ. } \alpha' — 863 — 872 = 9 \text{ v.}\\ \text{ἀντ. } \alpha' — 873 — 882 = 9 \text{ v.}\end{array}\right\}$$

$$\left\{\begin{array}{l}\text{στρ. } \beta' — 884 — 896 = 12 \text{ v.}\\ \text{ἀντ. } \beta' — 897 — 910 = 12 \text{ v.}\end{array}\right\}$$

Le premier couple (863-872 = 873-882) est *iambo-logaédique*. Après trois vers iambiques et un prosodiaque second acatalectique, on a un système glyconique de cinq vers :

Εἴ μοι ξυνείη φέροντι
μοῖρα τὰν εὔσεπτον ἁγνείαν λόγων
ἔργων τε πάντων, ὧν νόμοι πρόκεινται
ὑψίποδες, οὐρανίαν
δι' αἰθέρα τεκνωθέντες, ὧν Ὄλυμπος
πατὴρ μόνος, οὐδέ νιν
θνατὰ φύσις ἀνέρων
ἔτικτεν, οὐδὲ μήν ποτε λάθα κατακοιμάσει.
μέγας ἐν τούτοις θεὸς, οὐδὲ γηράσκει.

— ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑

Le second couple (884-896 = 897-910) est également *iambo-logaédique*. Après une série logaédique de deux vers, viennent neuf vers iambiques, puis la strophe se termine par une clausule logaédique.

Εἰ δέ τις ὑπέροπτα χερσὶν ἢ λόγῳ πορεύεται,
Δίκας ἀφόβητος, οὐδὲ
δαιμόνων ἔδη σέβων,
κακά νιν ἕλοιτο μοῖρα,
δυσπότμου χάριν χλιδᾶς,
εἰ μὴ τὸ κέρδος κερδανεῖ δικαίως
καὶ τῶν ἀσέπτων ἕξεται,
ἢ τῶν ἀθίκτων ἕξεται ματᾷζων.
Τίς ἔτι ποτ' ἐν τοῖσδ' ἀνὴρ θυμοῦ βέλη
εὔξεται ψυχᾶς ἀμύνειν;
Εἰ γὰρ αἱ τοιαίδε πράξεις τίμιαι,
τί δεῖ με χορεύειν;
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑.

L'ἐπεισόδιον γ' (911-1185) (1) comprend :

1°) un couplet iambique de Jocaste (911-923) ;

2°) un dialogue iambique entre le messager, le chœur, Jocaste, puis Œdipe (924-1072). De 924 à 943, le dialogue est distribué symétriquement entre les interlocuteurs :

Mess. 3.
Ch. 2.
Mess. 2.
Joc. 3.

Mess. 1.
Joc. 1.

Mess. 2.
Joc. 1.
Mess. 2,
Joc. 1.

Mess. 1.
Joc. 1.

De 950 à 959, on a :

Œd. 2.
Joc. 2.

Œd. 1.
Joc. 2.
Œd. 1.
Mes. 2.

(1) Tournier dans son Analyse métrique (op. cit.) distingue un ἐπεισόδιον γ' (911-1085), un στάσιμον γ' (1086-1109) et un ἐπεισόδιον δ' (1110-1185). Il nous paraît préférable de considérer tout cet ensemble comme un ἐπεισόδιον unique, dans lequel s'intercale un chœur épisodique. Ainsi le nombre normal des parties de la tragédie ne sera pas augmenté. Nous remarquerons, d'ailleurs, pour confirmer notre hypothèse que presque tous les στάσιμα de Sophocle sont formés de *deux couples antistrophiques* et composés dans le rythme *logaédique*.

Nous avons ensuite une *stichomythie* d'Œdipe et du messager (960-963) ; de Jocaste et d'Œdipe (973-976) ; d'Œdipe et du messager (988-993). Après six vers (1001-1006), ainsi distribués,

Œd. 1.
Mes. 2.
Œd. 1.
Mes. 2.

le dialogue se continue en une longue *stichomythie*, entre Œdipe et le messager (1006-1046). Enfin, dans la dernière partie du dialogue, engagée entre Œdipe et Jocaste, nous devons relever deux *distichomythies* (1054-1061 ; 1069-1072) et une *stichomythie* (1065-1068).

3°) un dialogue imbique entre le chœur et Œdipe (1073-1085) ;

4°) un chœur épisodique (1086-1109), comprenant une strophe et une antistrophe :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{στρ.} — 1086 — 1097 = 7 \text{ v.} \\ \text{ἀντ.} — 1098 — 1109 = 7 \text{ v.} \end{array} \right\}$$

Le rythme est le *dactylo-épitritique* ; mais il est facile de le réduire à un rythme plus simple, le *dactylo-trochaïque* syncopé.

Εἴπερ ἐγὼ μάντις εἰμὶ καὶ κατὰ γνώμαν ἴδρις,
οὐ τὸν Ὄλυμπον ἄπειρος, ὦ Κιθαιρών,
οὐκ ἔσῃ τὰν αὔρι
πανσέληνον, μὴ οὐ σέ καὶ πατριώταν Οἰδίπου
καὶ τροφὸν καὶ ματέρ' αὔξειν,
καὶ χορεύεσθαι πρὸς ἡμῶν, ὡς ἐπίηρα φέροντα τοῖς ἐμοῖς τυράννοις.
Ἰήϊε Φοῖβε, σοὶ δὲ ταῦτ' ἀρέστ' εἴη.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ .

5°) un dialogue iambique entre Œdipe, le chœur et le messager (1110-1120). Le vers 1120 est partagé en ἀντιλαβαί entre Œdipe et le messager.

6°) un dialogue iambique entre Œdipe, le serviteur et le messager (1121-1146). Après un distique d'Œdipe s'engage une *stichomythie* entre le serviteur et lui (1123-1131).

7°) un dialogue iambique entre Œdipe et le serviteur (1147-1185). La première partie de ce dialogue (1147-1172) est formée d'une *stichomythie*, précédée d'un distique d'Œdipe, et suivie d'un distique du serviteur. Les vers 1173-1176 sont divisés en ἀντιλαβαί. Enfin, le dialogue se termine, après un monostique d'Œdipe, par deux quatrains, l'un du serviteur, l'autre d'Œdipe.

Le στάσιμον γ' (1186-1222) comprend deux couples antistrophiques :

στρ. α'	— 1186 — 1195	=	9 v.
ἀντ. α'	— 1196 — 1203	=	9 v.
στρ. β'	— 1204 — 1212	=	10 v.
ἀντ. β'	— 1213 — 1222	=	10 v.

Le premier couple (1186-1195 = 1196-1203) est *logaédique*. Il forme, en effet, un système glyconique, dont la clausule est un adonique à anacrouse. L'élément fondamental est le glyconique second catalectique. Le premier et le troisième vers sont des prosodiaques premiers acatalectiques. Le sixième est un phérécratéen second acatalectique :

Ἰὼ γενεαὶ βροτῶν,
ὡς ὑμᾶς ἴσα καὶ τὸ μηδὲν ζώσας ἐναριθμῶ.
Τίς γὰρ, τίς ἀνὴρ πλέον
τᾶς εὐδαιμονίας φέρει,
ἢ τοσοῦτον ὅσον δοκεῖν
καὶ δόξαντ' ἀποκλῖναι ;
Τὸν σόν τοι παράδειγμ' ἔχων,
τὸν σὸν δαίμονα, τὸν σὸν, ὦ τλᾶμον Οἰδιπόδα, βροτῶν
οὐδὲν μακαρίζω·

⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏑̂
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑̂
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑̂
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑̂
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑̂
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏒ ⏓.

Le second couple (1204-1212 = 1213-1221) est composé dans le rythme *iambo-logaédique*. Le glyconique premier catalectique se trouve comme élément fondamental aux deuxième et neuvième vers.

Τανῦν δ' ἀκούειν τίς ἀθλιώτερος ;
τίς ἄταις ἀγρίαις, τίς ἐν πόνοις
ξύνοικος ἀλλαγᾷ βίου ;
Ἰὼ κλεινὸν Οἰδίπου κάρα,
ᾧ μέγας λιμὴν
αὐτὸς ἤρκεσεν
παιδὶ καὶ πατρὶ
θαλαμηπόλῳ πεσεῖν,
πῶς ποτε πῶς ποθ' αἱ πατρῷαί σ' ἄλοχες φέρειν, τάλας,
σῖγ, ἐδυνάθησαν ἐς τοσόνδε ;
⏑ ⏓ ⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏒ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑̂
⏓ ⏑ ⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒.

L'ἔξοδος (1223-1530) comprend sept parties :

1°) un dialogue iambique entre le second messager et le chœur (1223-1296) ;

2°) un dialogue *anapestique* entre le chœur et Œdipe (1297-1311). Le premier couplet, attribué au chœur, est formé de tétramètres anapestiques, à l'exception des sixième et dixième vers, qui sont des parémiaques. Le second couplet, attribué à Œdipe, est formé de deux tétramètres anapestiques, suivis d'un parémiaque (1).

3°) Après un trimètre iambique du coryphée, s'engage un dialogue, en partie lyrique, en partie iambique, entre le chœur et Œdipe (1312-1368). Ce κομμός est formé de deux couples antistrophiques :

στρ. α'	Œd. — 1313 — 1318 = 6 v.	1313 — 1320 = 8 v.	
	Ch. — 1319 — 1320 = 2 v.		
ἀντ. α'	Œd. — 1321 — 1326 = 6 v.	1321 — 1328 = 8 v.	
	Ch. — 1327 — 1328 = 2 v.		
στρ. β'	Œd. — 1329 — 1335 = 5 v.	1329 — 1368 = 15 v.	
	Ch. — 1336 = 1 v.		
	Œd. — 1337 — 1346 = 7 v.		
	Ch. — 1347 — 1348 = 2 v.		
ἀντ. β'	Œd. — 1349 — 1355 = 5 v.	1349 — 1368 = 15 v.	
	Ch. — 1356 = 1 v.		
	Œd. — 1357 — 1366 = 7 v.		
	Ch. — 1367 — 1368 = 2 v.		

Dans le premier couple (1313-1320 = 1321-1328) les six vers d'Œdipe sont des *iambo-dogmiaques* :

Ἰὼ σκότου
νέφος ἐμὸν ἀπότροπον, ἐπιπλόμενον ἄφατον,
ἀδάματόν τε καὶ δυσούριστον ὄν.
Οἴμοι,
οἴμοι μάλ' αὖθις· οἷον εἰσέδυ μ' ἅμα
κέντρων τε τῶνδ' οἴστρημα καὶ μνήμη κακῶν.

(1) Nous adoptons le texte proposé par Tournier dans sa note critique. Il rejette les mots διαπέταται φοράδην, comme une glose de πᾷ μοι φθογγὰ (φέρεται), et le mot ἰώ, comme une interpolation.

⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓⏓ ⏓ ⏑ ⏒
— ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓.

Les deux vers du chœur sont des trimètres iambiques.

Dans le second couple (1329-1348 = 1349-1368), on a Œdipe : cinq vers *iambo-dogmiaques* :

Ἀπόλλων τάδ' ἦν, Ἀπόλλων, φίλοι,
ὁ κακὰ κακὰ τελῶν ἐμὰ τάδ' ἐμὰ πάθεα.
Ἔπαισε δ' αὐτόχειρ νιν οὔτις, ἀλλ' ἐγὼ [τλάμων]. (1)
Τί γὰρ ἔδει μ' ὁρᾶν,
ὅτῳ γ' ὁρῶντι μηδὲν ἦν ἰδεῖν γλυκύ ;

⏑ ⏓⏓ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓⏓ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ [— ⏓]
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒

Chœur : un *dimètre iambique* :

Ἦν ταῦθ' ὅπωσπερ καὶ σὺ φῄς.
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓

Œdipe : sept vers *iambo-dogmiaques* :

Τί δῆτ' ἐμοὶ βλεπτὸν, ἢ
στερκτὸν, ἢ προσήγορον
ἔτ' ἔστ' ἀκούειν ἡδονᾷ, φίλοι ;
Ἀπάγετ' ἐκτόπιον ὅτι τάχιστά με,
ἀπάγετ', ὦ φίλοι, τὸν ὄλεθρον μέγαν,
τὸν καταρατότατον, ἔτι δὲ καὶ θεοῖς
ἐχθρότατον βροτῶν.

(1) Nauck et Wecklein considèrent comme interpolés les mots τλάμων = πράσσων.

⏑ ⏓ ⏑ ⏑⏑ — ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

Chœur : deux trimètres iambiques.

4°) un dialogue iambique entre Œdipe et le chœur (1369-1421). La fin de ce dialogue est formée de deux tristiques du chœur et d'Œdipe.

5°) un dialogue iambique entre Créon et Œdipe (1422-1514). Les vers 1436-1443 sont distribués en *distichomythie*. A la fin du couplet d'Œdipe (1446-1475) les trois vers 1468, 1471, 1475, ont la forme :

⏑ ⏓ ⏓

6°) un dialogue en *tétramètres trochaïques* entre Créon et Œdipe (1515-1523). Les vers 1516-1522 sont divisés en ἀντιλαβαί.

7°) un ἐξόδιον du chœur, en *tétramètres trochaïques* (1524-1530).

EURIPIDE

I

Les Bacchantes

EURIPIDE

I

Les Bacchantes

Le πρόλογος (1) (1-63) a la forme d'un monologue, en trimètres iambiques, attribué à Dionysos. Euripide y expose l'action de sa tragédie et les circonstances dans lesquelles elle s'est engagée.

Le πάροδος (641-69) se compose de trois couples antistrophiques et d'une épode :

στρ. α'	— 64	— 67	= 4 v.	
ἀντ. α'	— 68	— 71	= 4 v.	
στρ. β'	— 72	— 87	= 16 v.	
ἀντ. β'	— 88	— 104	= 16 v.	
στρ. γ'	— 105	— 119	= 15 v.	
ἀντ. γ'	— 120	— 134	= 15 v.	
ἐπῳδ.	— 135	— 169	= 29 v.	

Le premier couple (64-67 = 68-71) est chanté dans le rythme *ionique mineur*, réductible, par le moyen des χρόνοι τετράσημοι, au rythme *dactylique* :

Ἀσίας ἀπὸ γαίας
ἱερον Τμῶλον ἀμείψασα θοάζω
Βρομίῳ <θεῷ> (2) πόνον ἡδὺν κάματόν τ' εὐ-
κάματον, Βάκχιον εὐαζομένα.

(1) Nous suivons le texte de l'éd. WECKLEIN : *Ausgewählte Tragödie des Euripides*. Leipz. Teubner. 1879.

(2) Nauck : θεῷ avec synizèse.

⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏒ —
⏑ ⏑ ⏒ — ⏑ ⏑ ⏒ — ⏑ ⏑ ⏒ —
⏑ ⏑ ⏒ < — > ⏑ ⏑ ⏒ — ⏑ ⏑ ⏒ —
⏑ ⏑ ⏒ — ⏑ ⏑ ⏒ — ⏑ ⏑ ⏓.

Le rythme du second couple (72-87=881-04) est également l'*ionique mineur*, ou plutôt le *ditrochaïque*, qui remplace fréquemment l'ionique. L'ionique n'est, en effet, qu'une mesure à trois temps redoublée.

Ὦ μάκαρ, ὅστις εὐδαίμων
τελετὰς θεῶν εἰδὼς
βιοτὰν ἁγιστεύει
καὶ θιασεύεται ψυχὰν
ἐν ὄρεσσι βακχεύων
ὁσίοις καθαρμοῖσιν,
τά τε ματρὸς μεγάλας ὄρ-
για Κυβέλας θεμιτεύων
ἀνὰ θύρσον τε τινάσσων
κισσῷ τε στεφανωθεὶς
Διόνυσον θεραπεύει.
Ἴτε βάκχαι, ἴτε Βάκχαι,
Βρόμιον παῖδα θεὸν θεοῦ
Διόνυσον κατάγουσαι
Φρυγίων ἐξ ὀρέων Ἑλλάδος εἰς
εὐρυχόρους ἀγυιάς, τὸν Βρόμιον.
— ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ — — ⏒
⏑ ⏑ ⏒ ⏑ — — ⏓
⏑ ⏑ ⏒ ⏑ — — ⏓
— ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ — — ⏒
⏑ ⏑ ⏒ ⏑ — — ⏓
⏑ ⏑ ⏒ ⏑ — — ⏓
⏑ ⏑ ⏒ — ⏑ ⏑ ⏒ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏒ —
⏑ ⏑ ⏒ — ⏑ ⏑ ⏒ —
— ⏒ — ⏑ ⏑ ⏒ —
⏑ ⏑ ⏒ — ⏑ ⏑ ⏒ —
⏑ ⏑ ⏒ — ⏑ ⏑ ⏒ —
⏑ ⏑ ⏒ — ⏑ ⏑ ⏒ —

⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖
— ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ — — ⏓ ⏑ ⏑ — ⏒.

Le troisième couple (105-119 = 120-134) est *logaédique*. Les cinq premiers vers sont des phérécratéens premiers acatalectiques. Les deux vers suivants, ainsi que les deux derniers de la strophe, forment un système glyconique.

Ὦ Σεμέλας τροφοὶ Θῆ-
βαι στεφανοῦσθε κισσῷ·
βρύετε, βρύετε χλοήρει
μίλακι καλλικάρπῳ
καὶ καταβακχιοῦσθε
δρυὸς ἢ ἐν ἐλάτας κλάδοισι,
στικτῶν τ' ἐνδυτὰ νεβρίδων
στέφετε λευκοτρίχων πλοκάμων
μαλλοῖς· ἀμφὶ δὲ νάρθηκας ὑβριστὰς
ὁσιοῦσθ'· αὐτίκα γᾶ πᾶσα χορεύσει,
Βρόμιος εὖτ' ἂν ἄγῃ θιάσους
εἰς ὄρος, εἰς ὄρος, ἔνθα μένει
θηλυγενὴς ὄχλος
ἀφ' ἱστῶν παρὰ κερκίδων τ'
οἰστρηθεὶς Διονύσῳ.
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏒
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓ ⏒.

L'épode (135-169) est composé dans le rythme *logaédique*, de forme *péonique*. Aux vers logaédiques se mêlent des κῶλα dactyliques, et, entr'autres, plusieurs εἴδη κ. δ. Le second vers est un phérécratéen premier acatalectique; les onzième, douzième et dix-septième vers sont des phérécratéens seconds acatalectiques; le dix-huitième est un phérécratéen premier catalectique. Les dix-neuvième et vingt-unième vers sont des glyconiques seconds catalectiques. Enfin, le vingt-quatrième est un prosodiaque second :

Ἡδὺς ἐν οὔρεσιν, εὖτ' ἂν
ἐκ θιάσων δρομαίων
πέσῃ πεδόσε, νεβρίδος ἔχων
ἱερὸν ἐνδυτόν, ἀγρεύων
αἷμα τραγοκτόνον, ὠμοφάγον χάριν,
ἱέμενος εἰς ὄρεα Φρύγια, Λύδια.
Ὁ δ' ἔξαρχος, « Βρόμιος εὐοῖ ».
Ῥεῖ δὲ γάλακτι πέδον, ῥεῖ δ' οἴνῳ, ῥεῖ δὲ μελισσᾶν
νέκταρι, Συρίας δὲ θρώσκει λιβάνου καπνός.
Ὁ Βακχεὺς δ' ἔχων
πυρσώδη φλόγα πεύκας
ἐκ νάρθηκος ἀίσσει
δρόμῳ καὶ χοροῖς ἐρεθίζων πλανάτας
ἰαχαῖς τ' ἀναπάλλων,
τρυφερὸν πλόκον εἰς αἰθέρα ῥίπτων.
Ἅμα δ' ἐπ' εὐάσμασιν ἐπιβρέμει
τοιάδ'· ὦ ἴτε Βάκχαι,
ὦ ἴτε Βάκχαι, Παχ-
τώλου χρυσορόου χλιδᾷ
μέλπετε τὸν Διόνυσον
Βαρυβρόμων ὑπὸ τυμπάνων,
εὔια τὸν εὔιον ἀγαλλόμεναι θεὸν
ἐν Φρυγίαισι βοαῖς ἐνοπαῖσί τε,
λωτὸς ὅταν εὐκέλαδος

ἱερὸς ἱερὰ παίγματα
βρέμῃ, σύνοχα φοίτασιν
εἰς ὄρος εἰς ὄρος· ἡδομένα δ' ἄρα,
πῶλος ὅπως ἅμα ματέρι φορβάδι,
κῶλον ἄγει ταχύπουν σκιρτήμασι Βάκχα
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ —
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ .
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —

Dans l'ἐπεισόδιον α' (1705-18), il faut distinguer :

1°) un dialogue iambique, entre Tirésias et Kadmos (170-214). Les vers 191-200 forment une *stichomythie*.

2°) un dialogue iambique entre Pentheus, le chœur, Tirésias et Kadmos (215-369).

3°) un chœur épisodique (370-433), qui comprend deux couples antistrophiques :

{ στρ. α'. — 370 — 385 = 16 v. }
{ ἀντ. α'. — 386 — 401 = 16 v. }

{ στρ. β'. — 402 — 415 = 14 v. }
{ ἀντ. β'. — 416 — 433 = 14 v. }

Le premier couple (370-385 = 386-401) est composé dans le rythme *ionique mineur*, réductible au rythme *dactylique*. Le dernier vers est *ditrochaïque*.

Ὁσία πότνα θεῶν,
ὁσία δ' ἁ κατὰ γᾶν
χρυσέαν πτέρυγα φέρεις,
τάδε Πενθέως ἀίεις ;
ἀίεις οὐχ ὁσίαν
ὕβριν εἰς τὸν Βρόμιον,
τὸν Σεμέλας τὸν παρὰ καλλιστεφάνοις
εὐφροσύναις δαίμονα πρῶ-
τον μακάρων ; ὃς τάδ' ἔχει,
θιασεύειν τε χοροῖς
μετά τ' αὐλοῦ γελάσαι
ἀποπαῦσαί τε μερίμνας,
ὁπόταν βότρυος ἔλθῃ
γάνος ἐν δαιτὶ θεῶν
κισσοφόροις δ' ἐν θαλίαις
ἀνδράσι κρατὴρ ὕπνον ἀμφιβάλλῃ.
⏑ ⏑ –́ — ⏑ ⏑ ⊔́
⏑ ⏑ –́ — ⏑ ⏑ ⊔́
⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⊔́
⏑ ⏑ –́ — ⏑ ⏑ ⊔́
⏑ ⏑ –́ — ⏑ ⏑ ⊔́
⏑ ⏑ –́ — ⏑ ⏑ ⊔́
— ⏑ ⏑ –́ — ⏑ ⏑ –́ — ⏑ ⏑ –́
— ⏑ ⏑ –́ — ⏑ ⏑ –́
— ⏑ ⏑ –́ — ⏑ ⏑ –́

⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖
— ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ — — ¯ ^.

Le second couple (402-415 = 416-433) est *iambo-logaédique*, On y trouve des phérécratéens seconds acatalectiques (deuxième, quatrième, septième, dixième vers); un prosodiaque premier (cinquième vers); un glyconique second catalectique (sixième vers); un glyconique troisième catalectique (huitième vers).

Ἰκοίμαν ποτὶ Κύπρον,
νᾶσον τᾶς Ἀφροδίτας,
ἐν ᾇ θελξίφρονες νέμον-
ται θνατοῖσιν Ἔρωτες
χθόνα θ' ἃν ἑκατόστομοι
βαρβάρου ποταμοῦ ῥοαὶ
καρπίζουσιν ἄνομβροι.
Ποῦ δ' ἁ καλλιστευομένα
Πιερία μούσειος ἕδρα,
σεμνὰ κλιτὺς Ὀλύμπου;
ἐκεῖ σ' ἄγε μ', ὦ Βρόμιε,
πρόβακχ' εὔιε δαῖμον.
Ἐκεῖ Χάριτες, ἐκε δὲ Πόθος·
ἐκεῖ δὲ Βάκχαις θέμις ὀργιάζειν·

⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ^
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ^
⏑̲ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ^

⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ —
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑̀ ⏑ ⏑ ⏑̀ ⏑
⏑ ⏑́ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑̀ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑̀ ⏑
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́.

4°) Après un complet iambique du serviteur (4344-50), s'engage un dialogue iambique entre Pentheus et Dionysos (451-518). Les vers 463-508 sont distribués en *stichomythie*.

Le στάσιμον α′ (519-575) a la forme épodique, c'est-à-dire qu'il se compose d'un couple antistrophique et d'une épode :

{ στρ. — 519 — 536 = 19 v. }
{ ἀντ. — 537 — 555 = 19 v. }
ἐπῳδ. — 556 — 575 = 20 v.

Le rythme de la strophe et de l'antistrophe (519-536=537-555) est l'*ionique mineur*. Plusieurs vers sont *ditrochaïques*. Nous scandons l'antistrophe :

Οἵαν οἵαν ὀργὰν
ἀναφαίνει χθόνιον
γένος ἐκφύς τε δράκοντός
ποτε Πενθεὺς, ὃν Ἐχίων
ἐφύτευσε χθόνιος,
ἀγριωπὸν τέρας οὐ φῶ-
τα βρότειον, φόνιον δ′ ὥσ-
τε γίγαντ′ ἀντίπαλον θεοῖς,
ὃς ἐμε βρόχοισι τὰν τοῦ
βρομίου τάχα ξυνάψει,
τὸν ἐμὸν δ′ ἐντὸς ἔχει δώ-
ματος ἤδη θιασώταν
σκοτίαισι κρυπτὸν εἱρκταῖς.
Ἐσορᾷς τάδ′, ὦ Διὸς παῖ
Διὸνυσε, σοὺς προφήτας
ἐν ἁμίλλαισιν ἀνάγκας;

μόλε χρυσῶπα τινάσσων,
ἄνα, θύρσον κατ' Ὀλύμπου,
φονίου δ' ἀνδρὸς ὕβριν κατάσχες.
— ⏑ — — ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑.

L'épode (556-575) est également composée dans le rythme *ionique mineur*; on y remarque plusieurs κῶλα *ditrochaïques*.

Πόθι Νύσας ἄρα τᾶς θη-
ροτρόφου θυρσοφορεῖς
θιάσους, ὦ Διόνυσ', ἢ
κορυφαῖς Κωρυκίαις;
τάχα δ' ἐν ταῖς πολυδένδρεσ-
σιν Ὀλύμπου θαλάμαις, ἔν-
θα ποτ' Ὀρφεὺς κιθαρίζων
σύναγεν δένδρεα μούσαις,
σύναγεν θῆρας ἀγρώτας.
Μάκαρ ὦ Πιερία,
σέβεταί σ' Εὔιος, ἥξει
τε χορεύων ἅμα βακχεύ-
μασι, τόν τ' ὠκυρόαν

διαβὰς Ἀξιὸν εἱλισ-
σομένας Μαινάδας ἄξει,
Λυδίαν τε, τὸν εὐδαιμονίας
βροτοῖς ὀλβοδόταν
πατέρα, τὸν ἔκλυον
εὔιππον χώραν ὕδασιν
καλλίστοισι λιπαίνειν.

⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖ ⏑̄
⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑̄
⏓ — — ⏓ — ⏑ ⏑ ⏖ ⏑̄
— ⏓ — ⏑ ⏑ ⏓ —.

L'ἐπεισόδιον β′ (576-861), comprend :

1° un dialogue lyrique ou κομμός (576-603), à cinq voix : Dionysos, le παραστάτης α′, le παραστάτης β′, le coryphée et l'ensemble du chœur. La distribution des vers est la suivante :

Dionys. — 3 v.
παρ. α′ — 1 v.
Dionys. — 2 v.
παρ. β′ — 3 v.
Coryph. — 5 v. + 1/2.

Chœur. — 1/2 v.
παρ. α′ — 3 v.
Dionys. — 2 v.
παρ. β′ — 5 v.
Coryph. — 4 v.

Ce κομμός n'est donc pas antistrophique, mais à forme libre. On y distingue cependant trois périodes, dont le commencement est marqué par les interjections ἰώ, — ἄ ἄ, — ἄ ἄ. Le rythme est le *dactylo-trochaïque.*

Dionysos :

Ἰώ,
κλύετ′ ἐμᾶς κλύετ′ αὐδᾶς,
ἰὼ βάκχαι, ἰὼ βάκχαι.

παραστάτης α′ :

τίς ὅδε, τίς ὅδε πόθεν ὁ κέλαδος ἀνά μ′ ἐκάλεσεν Εὐίου ;

Dionysos :

Ἰώ, ἰώ, πάλιν αὐδῶ,
ὁ Σεμέλας, ὁ Διὸς παῖς.

παραστάτης β′ :

Ἰώ, ἰώ, δέσποτα δέσποτα,
μόλε νυν ἡμέτερον εἰς
θίασον, ὦ Βρόμιε, Βρόμιε.

Coryphée :

πέδου χθονὸς ἔνοσι πότνια.
Ἅ ἅ
τάχα τὰ Πενθέως
μέλαθρα διατινάξεται πεσήμασιν.
Ὁ Διόνυσος ἀνὰ μέλαθρα·
σέβετέ νιν.

Chœur :

Σέβομεν ὦ.

παραστάτης α' :

Ἰδὲ τὰ λάινα κίοσιν ἔμβολα
διάδρομα τάδε·
Βρόμιος ἀλαλάξεται στέγας ἔσω·

Dionysos :

Ἅπτε κεραύνιον αἴθοπα λαμπάδα·
σύμφλεγε σύμφλεγε δώματα Πενθέως.

παραστάτης β' :

Ἄ ἄ,
πῦρ οὐ λεύσσεις οὐδ' αὐγάζει
Σεμέλας ἱερὸν ἀμφὶ τάφον ἄν
ποτε κεραυνόβολος ἔλιπε φλόγα
Διόου βροντᾶς ;

Coryphée :

Δίκετε πεδόσε δίκετε τρομερὰ
σώματα, Μαινάδες·
ὁ γὰρ ἄναξ ἄνω κάτω τιθεὶς ἔπεισι
μέλαθρα τάδε Διὸς γόνος·

⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
— ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏒
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ —
⏓ —
— ⏓ — ⏓ — ⏓ — ⏓
⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ — ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓.

2°) un dialogue, en *tétramètres trochaïques* entre Dionysos et le chœur (604-641). Les vers 610-613 sont distribués en *distichomythie*; les vers 614-615, en *stichomythie*.

3°) un dialogue iambique entre Pentheus et Dionysos (642-659). Les vers 647-655 forment une *stichomythie*. Le vers 644 est un *monomètre iambique*.

4°) un dialogue iambique entre Dionysos et Pentheus (787-861). Les vers 794-801 sont distribués en *distichomythie*; les vers 802-843, en *stichomythie*.

Le στάσιμον β' (832-911) a la forme épodique. La strophe et l'antistrophe sont suivies d'un même refrain, l'ἐφύμνιον ou l'ἐπίφθεγμα.

στρ. : 862 — 876 = 16 v.	
ἐφύμν. : 876 — 881 = 5 v.	
ἀντ. : 882 — 895 = 16 v.	
ἐφύμν. : 896 — 901 = 5 v.	
ἐπῳδ. : 902 — 911 = 11 v.	

La strophe, l'antistrophe et l'ἐφύμνιον (862-881 = 882-901) sont *logaédiques*. Elles forment un système glyconique :

Ἆρ' ἐν παννυχίοις χοροῖς
θήσω ποτὲ λευκὸν
πόδ' ἀναβακχεύουσα, δέραν
αἰθέρ' εἰς δροσερὸν
ῥίπτουσ' ὡς νεβρὸς χλοεραῖς
ἐμπαίξουσα λείμακος ἡδοναῖς,
ἡνίκ' ἂν φοβερὰν φύγῃ
θήραν ἔξω φυλακᾶς
εὐπλέκτων ὑπὲρ ἀρκύων,
θωύσσων δὲ κυναγέτας
συντείνῃ δρόμημα κυνῶν·
μόχθοις ὠκυδρόμοις ἀελ-
λὰς θρώσκει πεδίον
παραποτάμιον, ἡδομένα
βροτῶν ἐρημίαις
σκιαροκόμοιό τ' ἔρνεσιν ὕλας.

Τί τὸ σοφὸν ἢ τί τὸ κάλλιον
παρὰ θεῶν γέρας ἐν βροτοῖς
ἢ χεῖρ' ὑπὲρ κορυφᾶς
τῶν ἐχθρῶν κρείσσω κατέχειν;
ὅ τι καλὸν φίλον ἀεί.

⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —.

L'épode (902-911) est *iambo-logaédique*. Les premier, troisième et cinquième vers sont des glyconiques seconds acatalectiques. Le dernier vers est un phérécratéen second acatalectique.

Εὐδαίμων μὲν ὃς ἐκ θαλάσσας
ἔφυγε χεῖμα, λιμένα δ' ἔκιχεν·
εὐδαίμων δ' ὃς ὕπερθε μόχθων
ἐγένεθ'· ἕτερα δ' ἕτερος ἕτερον
ὄλβῳ καὶ δυνάμει παρῆλθεν.
Μυρίαι δὲ μυρίοισιν
ἔτ' εἰσ' ἐλπίδες· αἳ μὲν
τελευτῶσιν ἐν ὄλβῳ
βροτοῖς, αἳ δ' ἀπέβησαν·
τὸ δὲ κατ' ἦμαρ ὅτῳ βίοτος
εὐδαίμων, μακαρίζω.

⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑̄
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑̄ ⏑̄
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —.

L'ἐπεισόδιον γ' (912-976) est un dialogue iambique entre

Dionysos et Pentheus. Les vers 923-962 forment une *distichomythie* (1). Les vers 967-970 sont divisés en ἀντιλαβαί.

Le στάσιμον γ' (977-1023) a la forme épodique. Les deux éléments antistrophiques sont suivis d'un ἐφύμνιον.

στρ. : 977 — 991 = 15 v.
ἐφυμν. : 992 — 996 = 4 v.
ἀντ. : 997 — 1011 = 15 v.

ἐφυμν. : 1012 — 1016 = 4 v.
ἐπῳδ. : 1017 — 1023 = 7 v.

Le couple antistrophique paraît être attribué à plusieurs voix. Il semble, en effet, que l'on ait la distribution suivante :

στρ. :	ἀντ. :
977—981 : Coryphée.	997—1001 : Coryphée.
982—984 : παραστάτης α'.	1002—1004 : παραστάτης α'.
985—901 : παραστάτης β'.	1005—1011 : παραστάτης β'.
ἐφύμνιον : 1er demi-chœur.	ἐφύμνιον : 2me demi-chœur.

ἐπῳδός : chœur.

Le rythme de la strophe, de l'antistrophe et de l'ἐφύμνιον (977-996 = 997-1016) est l'*iambo-dogmiaque* :

Ἴτε θοαὶ Λύσσας κύνες ἴτ' εἰς ὄρος,
θίασον ἔνθ' ἔχουσι Κάδμου κόραι,
ἀνοιστρήσατέ νιν
ἐπὶ τὸν ἐν γυναικομίμῳ στολᾷ,
Μαινάδων τὸν κατάσκοπον λυσσώδη.
Μάτηρ πρῶτά νιν λευρᾶς ἀπὸ πέτρας ἢ
σκόπελος ὄψεται
δοκεύοντα, Μαινάσιν δ' ἀπύσει·
« τίς ὅδε Καδμείων

(1) Il est, en effet, probable, comme l'a remarqué Kirchoff, qu'il y a, après le v. 934 une lacune d'un stique. Le v. 929 est interpolé.

μαστὴρ ὀρθρεύων
ἐς ὄρος ἐς ὄρος ἔμολ' ἔμολεν, ὦ Βάκχαι ;
τίς ἄρα νιν ἔτεκεν ;
οὐ γὰρ ἐξ αἵματος γυναικῶν ἔφυ.
λεαίνας δέ τινος ὅδ' ἢ Γοργόνων
λιβυσσᾶν γένος ».
Ἴτω δίκα φανερὸς ἴτω ξιφηφόρος
φονεύουσα λαιμῶν διαμπάξ
τὸν ἄθεον ἄνομον ἄδικον Ἐχίονος
τόκον γηγενῆ.
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ — ⏖ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏖
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏖ ⏖
⏑ ⏖ ⏖ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏖ ⏑ ⏖
⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏖ — ⏖ ⏑ ^
⏖ — ⏖ ⏑ ⏖ ⏖ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ —
⏖ ⏓ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏖ ⏖ ⏖
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏖ ⏖
⏖ — ⏖ — ⏖
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ — ⏖
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ^
⏖ ⏑ ⏖ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏖ ⏖ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ^
⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏖ ⏑ ⏖ ⏖ ⏑ ⏖ ⏖ ⏖
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏖ ⏑ ⏖.

Le rythme de l'épode (1017-1023) est également l'*iambo-dogmiaque* :

Φάνηθι τοῦρος ἢ πολύκρανος ἰδεῖν
δράκων ἢ πυριφλέγων
ὁρᾶσθαι λέων.
Ἴθ', ὦ Βάκχε, θηραγευτᾷ Βακχᾶν
γελῶντι προσώπῳ περίβαλε
βρόχον ἐπὶ θανάσιμον
ἀγέλαν πεσόντι τὰν Μαινάδων.

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒ ⏓ ⏓ — ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏓.

L'ἔξοδος (1024-1387), comprend :

1°) un dialogue, en partie lyrique, en partie iambique entre le messager et le chœur (1024-1042). Ce κομμός est ainsi distribué entre les interlocuteurs :

Messag. : 4 trimètres iambiques (le 5me semble interpolé).
Chœur : 1 trimètre iambique.
Messag. : 1 trimètre iambique.
Chœur : 1 vers *lyrique*.
Messag. : 2 trimètres iambiques.
Chœur : 2 vers *lyriques*.
Messag. : 1 trimètre iambique (incomplet).
Chœur : 2 vers *lyriques*.
Messag. : 2 trimètres iambiques.
Chœur. : 2 vers *lyriques*.

Les vers lyriques du chœur sont *iambo-dogmiaques* :

1031 :

Ἄναξ. ὦ Βρόμιε· θεὸς φαίνει μέγας.
⏑ ⏒ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓

1034-1035 :

Εὐάζω ξένα μέλεσι βαρβάροις·
οὐκέτι γὰρ δεσμῶν ὑπὸ φόβῳ πτήσσω·
— ⏒ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ ⏓ — ⏒ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓.

1037-1038 :

Ὁ Διόνυσος ὁ Διὸς παῖς, οὐ Θῆβαι
κράτος ἔχουσ' ἐμόν.

⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

1041-1042 :

Ἔννεπέ μοι, φράσον, τίνι μόρῳ θνήσκει
ἄδικος ἄδικά τ' ἐκπορίζων ἀνήρ.

— ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ — ⏑
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

2°) le récit iambique du Messager (1043-1152).

3°) un chœur épisodique (1153-1164) composé dans le rythme *iambo-dogmiaque* :

Ἀναχορεύσωμεν Βάκχιον,
ἀναβοάσωμεν ξυμφορὰν
τὰν τοῦ δράκοντος ἐκγενέτα Πενθέως,
ὅς τὰν θηλυγενῆ στολὰν
νάρθηκά τε πιστὸν Ἅιδαν
ἔλαβεν εὔθυρσον,
ταῦρον προηγητῆρα συμφορᾶς ἔχων.
Βάκχαι Καδμεῖαι,
τὸν καλλίνικον κλεινὸν ἐξεπράξατε
εἰς γόον, εἰς δάκρυα.
Καλὸς ἄγων, ἐν αἵματι στάζουσαν
χέρα περιβαλεῖν τέκνου·

⏑ ⏓ ⏑ ⏑ — ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ — ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ —
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ —
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑.

Ce chœur est interrompu par l'arrivée d'Agaué, qu'annoncent trois trimètres iambiques du coryphée (1165-1167).

4°) un κομμός entre Agaué et le chœur (1168-1199). Ce κομμός a la forme antistrophique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{στρ.} : 1168 - 1183 = 16 \text{ v.} \\ \text{ἀντ.} : 1184 - 1199 = 16 \text{ v.} \end{array} \right\}$$

Il semble que le 1er demi-chœur chante la strophe et le 2me demi-chœur l'antistrophe. Les vers sont ainsi distribués :

Ag. ½ v. + Ch. ½ v.
Ag. 3 v.
Ch. 1 v.
Ag. 3 v.
Ch. 1 v.
Ag. ½ v. + Ch. ½ v.
Ag. 1 v.
Ch. ½ v. + Ag. ½ v.
Ch. ½ v. + Ag. ½ v.
Ch. ¼ v. + Ag. ¼ v. + Ch. ¼ v. + Ag. ¼ v.
+ 1 v.
+ ½ v. + Ch. ½ v.

Le rythme est l'*iambo-dogmiaque*. Nous scandons l'antistrophe :

Ag. Μέτεχέ νυν θοίνας.
Ch. Τί μετέχω τλάμων;
Ag. Νεός ὁ μόσχος ἄρ-
τι γένυν ὑπὸ κόρυθ' ἁπαλότριχα
κατάτομον θάλλει.
Ch. Πρέπει γ' ὥστε θὴρ ἄγραυλος φόβῳ.
Ag. Ὁ Βάκχιος κυναγέτας
σοφὸς σοφῶς ἀνέπηλ' ἐπὶ θήρᾳ
τοῦδε Μαινάδας.
Ch. Ὁ γὰρ ἄναξ ἀγρεύς.

Ag. Ἐπαινεῖς.

Ch. Τί δ'; ἐπαινῶ.

Ag. Τάχα δὲ Καδμεῖοι

καὶ παῖς γε Πενθεὺς ματέρ'.

Ag. Ἐπαινέσεται

λαβοῦσαν ἄγραν.

Ag. Τάνδε λεοντοφυῆ

περισσὰν.

Ag. περισσῶς.

Ch. Ἀγάλλει;

Ag. γέγηθα

μεγάλα μεγάλα καὶ

φανερὰ τᾷδει γᾷ.

Ch. Κατειργασμένα.

⏑ ⏓ ⏑ ⏖ — ⏖ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ — ⏖
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑̲
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ — ⏖
⏑ ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ — ⏑̲
⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑̲
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏑ ⏖⏖ ⏖
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ — ⏖
— ⏖ ⏑ ⏖ — ⏖ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏑ ⏖ — ⏖ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏖
⏑ ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏖⏖ ⏑̲
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏖.

Après le κομμός le dialogue se continue, en trimètres iambiques, entre le chœur et Agaué (1200-1215).

5°) un dialogue iambique entre Kadmos, Agaué et le chœur (1216-1329). Le chœur n'intervient, à la fin de ce dialogue, que par un distique (1327-1328). Les vers 1263-1301 (il y a là

une lacune d'un vers) forment une *stichomythie*, qui n'est interrompue que par un distique d'Agaué (1269-1270).

6°) un dialogue iambique, entre Dionysos, qui apparaît dans le θεολογεῖον, et Agaué (1330-1351).

7°) un dialogue entre Kadmos et Agaué (1352-1387). La première partie de ce dialogue est iambique. La seconde (1368-1387), forme un système *anapestique*, terminé par un parémiaque. Il est d'ailleurs à remarquer que, depuis le vers 1372, Nauck considère cette partie du dialogue comme interpolée.

8°) un ἐξόδιον du chœur (1388-1392), formant une période anapestique terminée par un parémiaque. Ces vers sont vraisemblablement interpolés.

EURIPIDE

II

Électre

EURIPIDE

II

Électre

Le πρόλογος, c'est-à-dire toute la partie de la tragédie qui précède la πάροδος, (1-166), comprend quatre parties :

1°) Le prologue proprement dit, ou monologue du cultivateur (αὐτουργός), en trimètres iambiques (1-53) ;

2°) un dialogue iambique, entre Electre et le cultivateur, son mari (54-81). Ce dialogue est formé de quatre couplets, ainsi distribués :

El. 10 v.
Cult. 3 v,
El. 10 v.
Cult. 5 v.

3°) un monologue iambique d'Oreste (82-111), qui s'adresse à son ami Pylade, personnage muet (κωφὸν πρόσωπον).

4°) un μέλος ἀπὸ σκηνῆς d'Electre (112-166), qui comprend deux couples antistrophiques, dont les éléments sont séparés par une mésode.

στρ. α'. — 112 — 124 = 13 v.
μεσῳδ. — 125 — 126 = 2 v.
ἀντ. α'. — 127 — 139 = 13 v.
στρ. β'. — 140 — 149 = 10 v.
μεσῳδ. — 150 — 156 = 7 v.
ἀντ. β'. — 157 — 166 = 10 v.

Les deux couples antistrophiques et les deux mésodes sont composés dans le rythme *logaédique*.

Le premier couple (112-124 = 127-139) forme un système glyconique. Après une série dactylo-trochaïque de trois vers viennent quatre glyconiques seconds catalectiques ; puis un phérécratéen second acatalectique, un glyconique second catalectique, un phérécratéen premier catalectique, deux glyconiques seconds catalectiques, et, enfin, un phérécratéen second acatalectique (1).

Συντείνειν ὥρα ποδὸς ὁρμὰν·
ὦ ἔμβα ἔμβα κατακλαίουσ'·
ἰώ μοί μοι.
Ἐγενόμαν Ἀγαέμέμνονος
[κούρα] κἄτεκέν με Κλυταιμνήστρα,
στυγνὰ Τυνδάρεω κόρα·
κικλήσκουσι δέ μ' ἀθλίαν
Ἠλέκτραν πολιῆται.
Φεῦ, φεῦ τῶν σχετλίων πόνων
καὶ στυγερᾶς ζόας.
Ὦ πάτερ, σὺ δ' ἐν Ἀΐδᾳ
κεῖσαι, σᾶς ἀλόχου σφαγαῖς
Αἰγίσθου τ', Ἀγάμεμνον.

⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ^
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ^
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ^
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ^
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ^

(1) Nous avons suivi le texte de l'éd. *Weil*, à laquelle nous renvoyons le lecteur (*Sept tragédies d'Euripide*. Paris. Hachette. 1879).

L'αὐλητής a dû précéder le chœur dans l'ὀρχήστρα, pour accompagner le μέλος d'Electre.

⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

La première mésode (125—126) est également une série *logaédique*.

Ἴθι τὸν αὐτὸν ἔγειρε γόον,
ἄναγε πολύδακρυν ἀδονάν.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Le second couple (140-149 = 157-166) est *logaédique*, comme le précédent. Il comprend une série dactylique catalectique de deux vers, un diiambe, une série logaédique syncopée de deux vers et deux phérécratéens seconds acatalectiques, séparés par trois glyconiques seconds catalectiques :

Θὲς τόδε τεῦχος ἐμῆς ἀπὸ κρατὸς ἐ-
λοῦσ', ἵνα πατρὶ γόους νυχίους
ἐπορθρεύσω.
Ἰαχὰν, Ἀΐδα μέλος,
κάτω γᾶς ἐνέπω γόους, πάτερ, σοί.
Οἷς ἀεὶ τὸ κατ' ἦμαρ
διέπομαι, κατὰ μὲν φίλαν
ὄνυχι τεμνομένα ῥέραν,
χέρα τε κρᾶτ' ἐπὶ κούριμον
τιθεμένα θανάτῳ σῷ.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —

La seconde mésode (150-156), *logaédique*, comme le couple, dont elle sépare la strophe et l'antistrophe, forme un système glyconique. Après un prosodiaque second syncopé, elle comprend deux glyconiques premiers catalectiques, séparés par trois glyconiques seconds catalectiques, et elle se termine par un glyconique second catalectique.

Ἐή δρύπτε κάρα·
οἷα δέ τις κύκνος ἀχέτας
ποταμίοις παρὰ χεύμασιν
πατέρα φίλτατον ἀνακαλεῖ,
ὀλόμενον δολίοις βρόχων
ἕρκεσιν, ὡς σὲ τὸν ἄθλιον,
πάτερ, ἐγὼ κατακλαίομαι.

⏑ — ⏓ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

La πάροδος (167-212) n'est formée que d'une strophe et d'une antistrophe, partagées entre le chœur et Electre :

ἀντ.	Ch. 167 — 174 = 8 v.		= 22 v.
	El. 175 — 189 = 14 v.		
στρ.	Ch. 190 — 197 = 8 v.		= 22 v.
	El. 198 — 212 = 14 v.		

Le rythme est *logaédique*. Les couplets du chœur (167-174= 190-197) comprennent un prosodiaque premier acatalectique, une série dactylo-trochaïque syncopée de trois vers (le premier est

un hexamètre dactylique); un glyconique second catalectique ; deux glyconiques troisièmes catalectiques, et enfin une pentapodie catalectique.

Ἀγαμέμνονος ὦ κόρα,
ἦλυθον, Ἠλέκτρα, ποτὶ σὰν αὐλὰν ἀγρότειραν.
Ἔμολέ τις ἔμολεν ἀνὴρ γαλακτοπότας
Μυκηναῖος οὐριβάτας·
ἀγγέλλει δ' ὅτι νῦν τριταί-
αν καρύσσουσιν θυσίαν
Ἀργεῖοι, πᾶσαι δὲ παρ' Ἥ-
ραν μέλλουσιν παρθενικαὶ στείχειν·

⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ — ⏓ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑.

Les couplets d'Electre (175-189=198-212) sont formés de deux glyconiques seconds catalectiques; de deux phérécratéens seconds acatalectiques, séparés par un glyconique troisième syncopé; d'un glyconique troisième catalectique; d'une hexapodie syncopée; d'un phérécratéen second acatalectique; de deux glyconiques troisièmes catalectiques; d'un glyconique second catalectique, et de deux phérécratéens seconds acatalectiques, séparés par un glyconique troisième catalectique.

Οὐκ ἐπ' ἀγλαΐαις, φίλαι,
θυμὸν οὐδ' ἐπὶ χρυσέοις
ὅρμοις ἐκπεπόταμαι
τάλαιν' οὐδ' ἱστᾶσα χορούς
Ἀργείαις ἅμα νύμφαις
εἱλικτὸν κρούσω πόδ' ἐμόν·

Δάκρυσι νυχεύω, δακρύων δέ μοι μέλει
δειλαίᾳ τὸ κατ' ἄμαρ.
Σκέψαι μου κόμαν πιναρὰν
καὶ πέπλων τρύχη τάδ' ἐμῶν,
εἰ πρέποντ' Ἀγαμέμνονος
κούρᾳ ἔσται βασιλείᾳ
τᾷ Τροίᾳ θ' ἃ 'μοῦ πατέρος
μέμναταί ποθ' ἁλοῦσα.

⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑
⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —.

L'ἐπεισόδιον α' (213-431) se divise en trois parties :

1°) après un distique du coryphée et un couplet d'Electre (213-219), s'engage, entre Oreste et Electre, une longue *stichomythie* (220-289) ; puis le dialogue continue entre Oreste, le chœur et Electre (290-338) ;

2°) un distique du coryphée annonce la rentrée du cultivateur. Une première scène entre l'αὐτουργός et Electre (341-356) comprend deux quatrains, l'un du cultivateur, l'autre d'Electre (341-348) et une *stichomythie* des deux interlocuteurs (349-356). Une seconde scène est formée d'un dialogue entre le cultivateur, Oreste, et Electre, et se termine par un tristique du chœur (357-403) ;

3°) dans une dernière scène, s'engage un dialogue entre

Electre et son mari (404-431). La composition en est symétrique. Les couplets sont, en effet, distribués de la manière suivante :

El.	2 v.
Cult.	2 v.
El.	12 v.
Cult.	12 v.

Le στάσιμον α' (432-486) est formé de deux couples de strophes, suivis d'une épode :

$$\left\{\begin{array}{l} \text{στρ. } \alpha' — 432 — 441 = 10 \text{ v.} \\ \text{ἀντ. } \alpha' — 442 — 451 = 10 \text{ v.} \end{array}\right\}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \text{στρ. } \beta' — 452 — 462 = 10 \text{ v.} \\ \text{ἀντ. } \beta' — 464 — 475 = 10 \text{ v.} \end{array}\right\}$$

$$\text{ἐπῳδ. } — 476 — 486 = 9 \text{ v.}$$

Le premier couple (432-441 = 442-451) appartient au rythme *logaédique*. Après une série logaédique syncopée de trois vers (le second est un glyconique premier syncopé), viennent deux glyconiques seconds catalectiques. On a ensuite une dipodie logaédique de forme anapestique, un glyconique troisième syncopé, une tétrapodie catalectique de forme anapestique ; puis, la strophe se termine par un glyconique second catalectique et un phérécratéen second acatalectique :

Κλειναὶ νᾶες, αἵ ποτ' ἔμβατε Τροίαν
τοῖς ἀμετρήτοις ἐρετμοῖς
πέμπουσαι χοροὺς μετὰ Νηρήδων,
ἵν' ὁ φίλαυλος ἔπαλλε δελ-
φὶς πρῴραις κυανεμβόλοις
εἰλισσόμενος,
πορεύων τὸν τᾶς Θέτιδος
κοῦφον ἅλμα ποδῶν Ἀχιλῆ
σὺν Ἀγαμέμνονι Τρωΐας
ἐπὶ Σιμουντίδας ἀκτάς·

⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ –
⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
– ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –

Le second couple (452-462 = 464-475) est également *logaédique*. Après une pentapodie dactylique catalectique, viennent deux phérécratéens seconds acatalectiques, puis un glyconique second catalectique, auxquels succèdent une pentapodie dactylique, un glyconique second catalectique, une tétrapodie dactylique, et la strophe se termine par une série logaédique de forme choriambique de deux vers et un glyconique second acatalectique :

Ἰλιόθεν δ' ἔκλυόν τινος ἐν λιμέσιν
Ναυπλίοισι βεβῶτος
τᾶς σᾶς, ὦ Θέτιδος παῖ,
κλεινᾶς ἀσπίδος ἐν κύκλῳ
τοιάδε σήματα δείματα φρικτὰ τετύχθαι.
Περιδρόμῳ μὲν ἴτυος ἕδρᾳ
Περσέα λαιμοτόμαν ὑπὲρ ἅλμας
ποτανοῖσι πεδίλοις κορυφὰν
Γοργόνος ἴσχειν, Διὸς ἀγγέλῳ σὺν Ἑρμᾷ,
τῷ Μαίας ἀγροτῆρι κούρῳ.
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –

L'épode (476-486), forme une série *dactylo-trochaïque*, commençant par un hexamètre dactylique. Après une série iambique de deux vers, viennent six vers dactylo-trochaïques.

Ἐν δὲ δόρει φονίῳ τετραβάμονες ἵπποι ἔπαλλον,
κελαινὰ δ' ἀμφὶ νῶθ' ἵετο κόνις.
Τοιῶνδ' ἄνακτα δοριπόνων
ἔκανεν ἀνδρῶν, Τυνδαρὶ,
σὰ λέχεα, κακόφρων κόρα.
Τοιγάρ σέ ποτ' οὐρανίδαι
πέμψουσιν θανάτοις· ἦ σὰν
ἔτ' ἔτι φόνιον ὑπὸ δέραν
ὄψομαι αἷμα χυθὲν σιδάρῳ.

⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ –
⏑ – – ⏑ ⏑ – – ⏑ ⏑ ⏑ –
– – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ – – ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
– – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
– – ⏑ ⏑ ⏑ – – ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑
– ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –

L'ἐπεισόδιον β' (487-698) se compose de cinq parties :

1°) Dialogue iambique entre le vieillard et Electre (487-546). Au commencement et à la fin, ce dialogue présente une composition symétrique :

486-523 :

Vieil. 16. v.
El. 5 v.
Vieil. 16 v.

534-544 :

El. 4 v.
Vieil. 3 v.
El. 4 v.

2°) Dialogue iambique entre Oreste, le vieillard et Electre (547-584). Du v. 560 à 572, ce dialogue est formé de monostiques, partagés entre Electre, Oreste et le vieillard. Les v. 579-581 sont divisés en ἀντιλαβαί entre Electre et Oreste.

3°) Chœur épisodique (585-595), probablement réparti entre deux choreutes, peut-être les deux παραστάται (585-589; 590-595): Le rythme est le *dogmiaque*. Les deux morceaux sont, en effet, deux séries dogmiaques, de forme logaédique.

α'.

Ἔμολες ἔμολες, ὦ χρόνιος ἁμέρα,
κατέλαμψας, ἔδειξας ἐμφανῆ
πόλει πυρσὸν, ὃς παλαιᾷ φυγᾷ
πατρίων ἀπὸ δωμάτων τάλας
ἀλαίνων ἔβα.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

β'.

Θεὸς αὖ θεὸς ἁμετέραν τις ἄγει
νίκαν. Ὦ φίλα,
ἄνεχε χέρας, ἄνεχε λόγον. ἴει λιτὰς
λιτὰς εἰς θεοὺς, τύχᾳ σοι τύχᾳ
κασίγνητον ἐμβατεῦσαι πόλιν.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑

4°) Dialogue iambique entre Oreste, le vieillard et Electre (596-670). Après deux couplets, échangés entre Oreste et le vieillard (596-611) vient une longue *stichomythie* entre Oreste et le vieillard (612-645), entre Oreste et Electre (646-649), entre

le vieillard et Electre (650-666). Les trois derniers monostiques (667-670) sont attribués aux trois interlocuteurs.

5°) Scène iambique entre Oreste et Electre (671-698). Les vers 674-684 contiennent les prières d'Oreste et d'Electre à Jupiter, Junon et les mânes d'Agamemnon. Ces prières sont disposées symétriquement en quatre groupes de trois vers :

$$1. = \left\{ \begin{array}{l} \text{Or. 2 v.} \\ \text{El. 1 v.} \end{array} \right\}$$

$$2. = \left\{ \begin{array}{l} \text{Or. 2 v.} \\ \text{El. 1 v.} \end{array} \right\}$$

$$3. = \text{Or. 3 v.}$$

$$4. = \text{El. 3 v.}$$

Le morceau est terminé par deux monostiques, l'un d'Oreste, l'autre d'Electre. La fin du dialogue entre Electre et Oreste (685-698) n'offre rien de particulier.

Le στάσιμον β' (699-746) comprend deux couples de strophes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{στρ. α'. — 699 — 712 = 14 v.} \\ \text{ἀντ. α'. — 713 — 726 = 14 v.} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{στρ. β'. — 727 — 736 = 10 v.} \\ \text{ἀντ. β'. — 737 — 746 = 10 v.} \end{array} \right\}$$

Le rythme du premier couple (699-712 = 713-726) est *logaédique*. On a d'abord une série logaédique de forme anapestique, comprenant trois vers, et suivie de deux glyconiques troisièmes catalectiques, d'un prosodiaque second et d'une série trochaïque syncopée de forme crétique. On a ensuite, après une dipodie à anacrouse, deux prosodiaques premiers, un glyconique second catalectique, un phérécratéen premier acatalectique ; et la strophe se termine par une série dactylo-trochaïque syncopée de deux vers.

Ἀταλᾶς ὑπὸ ματέρος Ἀρ-
γείων ὀρέων ποτὲ κληδὼν
ἐν πολιαῖσι μένει φάμαις
εὐαρμόστοις ἐν καλάμοις
Πᾶνα μοῦσαν ἁδύθροον
πνείοντ', ἀγρῖον ταμίαν,
χρυσέαν ἄρνα καλλιπλόκαμον χορεῦσαι·
Πετρίνοις δ' ἐπιστὰς
κᾶρυξ ἴαχεν βάθροις·
Ἀγορὰν ἀγορὰν, Μυκη-
ναῖοι, στείχετε μακαρίων
ὀψόμενοι τυράννων
φάσματα δείματα. Κῶ-
μοι δ' Ἀτρειδᾶν ἐγέραιρον οἴκους.

⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ^
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ^
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ^
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ^
⏓ ⏑ ⏓ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —.

Le second couple (727-736 = 737-746) est également composé dans le rythme *logaédique* et forme un système glyconique.

La strophe commence par un glyconique premier catalectique à anacrouse et à catalexe après le troisième temps fort. Il est suivi d'un prosodiaque premier et d'une série logaédique de deux vers, dont le second a la forme anapestique. On a ensuite un glyconique second catalectique (ces trois

glyconiques ont, comme le premier de la strophe une anacrouse et une catalexe après le troisième temps fort) ; un prosodiaque second, et, enfin un hendécasyllabe.

Τότε δή, τότε <δή> φαεννὰς
ἄστρων μετέβασ' ὁδοὺς
Ζεὺς καὶ φέγγος ἀελίου
λευκόν τε πρόσωπον ἀοῦς·
τὰ δ' ἕσπερα νῶτ' ἐλαύνει
θερμᾷ φλογὶ Θεοπύρῳ,
νεφέλαι δ' ἔνυδροι πρὸς ἄρκτον,
ξηραί τ' Ἀμμωνίδες ἕδραι
φθίνουσ' ἀπειρόδροσοι,
καλλίστων ὄμβρων Διόθεν στερεῖσαι.

⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏔ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ —
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏔ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏔ ⏓
— ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏔ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —.

L'ἐπεισόδιον γ' (747-1146) comprend sept parties :

1°) Dialogue iambique entre le coryphée et Electre (747-760). Après un quatrain du coryphée, ce dialogue est formé d'une *stichomythie* entre Electre et le coryphée (751-760).

2°) Dialogue iambique entre le messager et Electre (761-858).

3°) Chœur épisodique, formé d'une strophe et d'une antistrophe, séparées par un couplet d'Electre (859-879) :

στρ. 859 — 865 = 7 v.
El. 866 — 872
ἀντ. 873 — 879 = 7 v.

Les deux strophes qui composent ce chœur sont accompagnées de la danse dite ὑπόρχημα. Le rythme de ce chœur (859-865 = 873-879) est le *dactylo-trochaïque* de forme épitritique :

Θὲς εἰς χορὸν, ὦ φίλα, ἴχνος,
ὡς νεβρὸς οὐράνιον
πήδημα κουφίζουσα σὺν ἀγλαΐᾳ.
Νικᾷ στεφανοφόρα κρείσ-
σω τῶν παρ' Ἀλφειοῦ ῥεέθροις τελέσας
κασίγνητος σέθεν· ἀλλ' ἐπάειδε
καλλίνικον ᾠδὰν ἐμῷ χορῷ.

⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑.

4°) Dialogue iambique entre Oreste (Pylade reste muet) et Electre (880-958). Le dialogue commence par deux couplets de dix vers d'Electre et d'Oreste (880-899). Après une *stichomythie* d'Electre et d'Oreste (900-906), se place un couplet d'Electre (907-956). La scène se termine par un distique du coryphée (956-958).

5°) Dialogue iambique d'Oreste et d'Electre (959-987). Après un tristique d'Oreste, il y a une *stichomythie* d'Electre et d'Oreste (962-981), suivie de deux tristiques d'Electre et d'Oreste (982-987).

6°) Morceau anapestique, prononcé par le coryphée et annonçant l'arrivée de Clytemnestre (988-997). Ce morceau comprend deux périodes, terminées par un parémiaque. Le second vers de la première est un monomètre.

Ἰώ,
βασίλεια γύναι χθονὸς Ἀργείας,
παῖ Τυνδαρέου,
καὶ τοῖν ἀγαθοῖν ξύγγονε κούροιν
Διὸς, οἳ φλογερὰν αἰθέρ' ἐν ἄστροις
ναίουσι, βροτῶν ἐν ἁλὸς ῥοθίοις
τιμὰς σωτῆρας ἔχοντες·
χαῖρε, σεβίζω σ' ἴσα καὶ μάκαρας
πλούτου μεγάλης τ' εὐδαιμονίας·
Τὰς σὰς δὲ τύχας θεραπεύεσθαι
καιρός· <χαῖρ',> ὦ βασίλεια.

⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ — ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ — ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏓
— ⏑ ⏑ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
— ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏓.

7°) Dialogue iambique entre Clytemnestre et Electre (998-1146). Dans la première partie de ce dialogue, la symétrie des deux discours de Clytemnestre et d'Electre est à remarquer. Ils comprennent tous deux quarante vers et sont séparés par un tétrastique du coryphée et cinq vers, partagés entre Electre et Clytemnestre. Un distique du coryphée termine la discussion (1011-1117) :

Clyt. 40 v.
Ch. 4 v.
El. 3 v.
Cl. 1 v.
El. 1 v.
Cl. 1 v.

El. 40 v.
Ch. 2 v.

La fin du dialogue comprend plusieurs *stichomythies* : 1113-1123 ; 1128-1131.

Le στάσιμον γ' (1147-1171) est formé d'un couple antistrophique.

{ στρ. — 1147 — 1154 = 8 v.
{ ἀντ. — 1155 — 1162 = 8 v.

et d'une épode :

ἐπῳδ. — 1163 — 1164 ; — 1196 — 1171.

Dans cette épode s'insèrent deux vers de Clytemnestre et deux vers prononcés par l'un des choreutes. On a ainsi la disposition suivante :

Coryph 2 v.
Clyt. 1 v.
Chor. 1 v.
Clys. 1 v.
Ch. 1 v.
Coryph. 3 v.

Remarquons, en passant, que la même disposition se rencontre dans la seconde strophe de chœur alterné de l'ἔξοδος de *Médée*, où les cris des enfants coupent les chants du chœur. (1272-1281).

Le couple antistrophique (1147-1154 = 1155-1162) est composé dans le rythme *dogmiaque* :

Ἀμοιβαὶ κακῶν· μετάτροποι πνέου-
σιν αὖραι δόμων. Τότε μὲν ἐν λουτροῖς
ἔπεσεν ἐμὸς ἐμὸς ἀρχέτας,
ἰάχησε δὲ στέγεα λάϊνοί
τε θριγκοὶ δόμων,

τάδ' ἐνέποντος· Ὦ σχέτλιος ἦ γύναι
φονεύσεις φίλαν πατρίδα δεκέτεσι
σποραῖσιν ἐλθόντ' ἐμάν;

⏑ ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑.⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏓

Dans l'épode, le chant du coryphée est également *dogmiaque*. Tout le morceau doit se scander ainsi :

Coryphée : série dogmiaque :

Ὀρεία τις ὡς λέαιν' ὀργάδων
δρύοχα νεμομένα, τάδε κατήνυσεν.

⏑ ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑.

Clytemnestre : un vers composé d'une tripodie iambique et de la tétrapodie trochaïque catalectique dite Εὐριπίδειον ou Ληκύθιον.

Ὦ τέκνα, πρὸς θεῶν, μὴ κτάνητε μητέρα.

— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑.

Choreute : dimètre iambique :

Κλύεις ὑπώροφον βοάν·

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓

Clytemnestre : monomètre iambique :

Ἰώ μοι' μοι

⏑ ⏓ — ⏓;

Choreute : Trimètre iambique :

Coryphée : série dogmiaque :

Νέμει τοι δίκαν θεὸς, ὅταν τύχῃ·
σχέτλια μὲν ἔπαθες, ἀνόσια δ' εἰργάσω,
τάλαιν', εὐνέταν·

⏑ –́ –́ ⏑ –́ ⏑ ⏑́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ –́ ⏑ –́.

L'ἔξοδος (1172-1359) est formé de quatre parties :

1°) Après cinq trimètres iambiques du coryphée vient un κομμός, qui comprend trois couples de strophes (1177-1231).

Le premier couple est à trois voix : Oreste, Electre et un παραστάτης :

στρ. α'	Or. 1177 — 1181 (lacune de 2 v.) = 5 (7) v. El. 1182 — 1184 = 5 v. παρ. α' : 1185 — 1189 = 5 v.	= 15 v.	
ἀντ. α'	Or. 1190 — 1196 = 7 v. El. 1197 — 1200 = 3 v. παρ. α' : 1201 — 1205 = 5 v.	= 15 v.	

Le second couple est à deux voix : Oreste et un παραστάτης :

στρ. β'	Or. 1206 — 1209 = 4 v. παρ. β'. 1210 — 1212 — 3 v.	= 7 v.	
ἀντ. β'	Or. 1214 — 1217 — 4 v. παρ. β'. 1218 — 1220 = 3 v.	= 7 v.	

Le troisième couple est à trois voix : Oreste, Electre et le coryphée :

στρ. γ'	Or. 1221 — 1223 = 3 v. El. 1224 — 1225 = 2 v. Coryph. 1226 = 1 v.	= 6 v.	
ἀντ. γ'	Or. 1227 — 1229 = 3 v. El. 1230 — 1231 = 2 v. Coryph. 1232 = 1 v.	= 6 v.	

Les trois couples sont composés dans le rythme *iambique*.
Premier couple (antistrophe) : 1177-1189 = 1190-1205 :

Oreste :

Ἰὼ Φοῖβ', ἀνύμνησας δίκαν,
ἄφαντα φανερὰ δ' ἐξέπρα-
ξας ἄχεα, φόνια δ' ὤπασας
λάχε' ἀπὸ γᾶς Ἑλλανίδος·
Τίνα δ' ἑτέραν μόλω πόλιν ; τίς ξένος,
τίς εὐσεβὴς ἐμὸν κάρα
προσόψεται ματέρα κτανόντος ;

⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏒.

Electre :

Ἰώ, ἰώ μοι. Ποῖ δ' ἐγώ; τίν' εἰς χορὸν,
τίνα γάμον εἶμι; τίς πόσις με δέξεται
νυμφικὰς ἐς εὐνάς;

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —.

παρ. α' :

Πάλιν, πάλιν φρόνημα σὸν
μετεστάθη πρὸς αὔραν·
φρονεῖς γὰρ ὅσια νῦν, τότ' οὐ
φρονοῦσα, δεινὰ δ' εἰργάσω,
φίλα, κασίγνητον οὐ θέλοντα.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏒

Second couple (1206-1212 = 1214-1220) :

Oreste :

Κατεῖδες, οἷον ἁ τάλαιν' ἑῶν πέπλων
ἐξέβαλ', ἔδειξε μαστὸν ἐν φοναῖσιν,
ἰώ μοι, πρὸς πέδῳ
τιθεῖσα γοῦνα μέλεα; τακόμαν δ' ἐγώ.

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

παρ. β' :

Σάφ' οἶδα, δι' ὀδύνας ἔβας,
ἰήϊον κλύων γόον
ματρὸς, ἅ σ' ἔτικτεν·

⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —.

Troisième couple (1221-1226 = 1227-1232). Le dernier vers, attribué au coryphée, a la forme logaédique.

Oreste :

Ἐγὼ μὲν ἐπιβαλὼν φάρη κόραις ἐμαῖς
φασγάνῳ κατηρξάμαν
ματέρος ἔσω δέρας μεθείς·

⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑.

Electre :

Ἐγὼ δ' ἐπεγκέλευσά σοι
ξίφους τ' ἐφηψάμαν ἅμα.

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑

Coryphée :

Δεινότατον παθέων ἔρεξας·

⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑.

2°) Après une période anapestique du coryphée (1233-1237), se place un long couplet en trimètres iambiques des Dioscures (Castor) : 1238-1291.

3°) Dialogue *anapestique* entre le chœur, les Dioscures (Castor), Oreste et Electre (1292-1356). Ce dialogue se compose de trois périodes anapestiques, terminées par un parémiaque :

1292-1307,
1308-1330,
1331-1356.

4°) ἐξόδιον du chœur, formant une période *anapestique*, terminée par un parémiaque (1357-1359).

TABLE DES MATIÈRES

Pages

AVANT-PROPOS 1

INTRODUCTION *(De la tragédie)* 3

SOPHOCLE. *Electre* 9

πρόλογος 11

πάροδος 12

ἐπεισόδιον α′ 17

στάσιμον α′. 18

ἐπεισόδιον β′ 20

στάσιμον β′. 22

ἐπεισόδιον γ′ 24

στάσιμον γ′. 28

ἔξοδος 28

SOPHOCLE. *Œdipe-roi* 31

πρόλογος 33

πάροδος. 33

ἐπεισόδιον α′ 35

στάσιμον α′. 36

ἐπεισόδιον β′ 38

στάσιμον β′. 41

ἐπεισόδιον γ′ 43

στάσιμον γ′. 45

ἔξοδος 46

EURIPIDE. *Les Bacchantes* 51
πρόλογος 53
πάροδος 53
ἐπεισόδιον α′ 57
στάσιμον α′. 60
ἐπεισόδιον β′ 62
στάσιμον β′. 65
ἐπεισόδιον γ′ 67
στάσιμον γ′. 68
ἔξοδος 70
EURIPIDE. *Electre*. 75
πρόλογος 77
πάροδος. 80
ἐπεισόδιον α′ 82
στάσιμον α′. 83
ἐπεισόδιον β′ 85
στάσιμον β′. 87
ἐπεισόδιον γ′ 89
στάσιμον γ′. 92
ἔξοδος 94

TRAVAUX ET MEMOIRES DES FACULTES DE LILLE

MÉMOIRES PARUS

TOME I

N° 1. — PAUL PAINLEVÉ : *Transformation des fonctions* V (x, y, z).
Prix. . . 1 fr. 75

N° 2. — PIERRE DUHEM : *Des Corps Diamagnétiques.*
Prix. . . 3 fr. 50

N° 3. — PAUL FABRE. *Le Polyptyque du chanoine Benoit* — ETUDE SUR UN MANUSCRIT DE LA BIBLIOTHÈQUE DE CAMBRAI — avec une reproduction en phototypie sur papier de Hollande. Prix. . . 3 fr. 50

N° 4. — A. & P. BUISINE : *La Cire des Abeilles* (Analyse et falsifications.
Prix. . . 4 fr.

N° 5. — PIERRE DUHEM : *Sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux* (avec figures). Prix. . . 7 fr.

TOME II

N° 6. — C. EG. BERTRAND : *Remarques sur le Lépidodendron Hartcourtii de Witham* (avec planches). Prix. . . 10 fr.

N° 7. — ETIENNE BARTIN : *Etudes sur le régime dotal.*
Prix. . . 3 fr.

N° 8. — P. DUHEM : *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits.*
Prix. . . 6 fr.

N° 9. — PAUL HALLEZ : *Morphogénie générale et affinités des turbellariés.* Prix. . . 2 fr.

N° 10. — MÉDÉRIC DUFOUR : *Étude sur la Constitution rythmique et métrique du drame grec.* Prix. . . 4 fr.

EN COURS D'EXÉCUTION :

F. TOURNEUX : *Atlas d'embryologie des organes génitaux urinaires.*

BULLETIN DES FACULTÉS DE LILLE (1re ET 2e ANNÉES).

L. S. 1636

11

UNIVERSITÉ DE FRANCE

TRAVAUX & MÉMOIRES
DES
FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 11.

P. DUHEM. — DISSOLUTIONS & MÉLANGES

Premier Mémoire : ÉQUILIBRE ET MOUVEMENT DES FLUIDES MÉLANGÉS

LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

EN VENTE

à LILLE, à La Librairie Générale, rue Faidherbe, 11 et 13.

à PARIS, chez : Gauthier-Villars et Fils, 55, quai des Gds-Augustins.

— Alph. Picard, rue Bonaparte, 82.

— à La Librairie du Recueil Général des Lois et des Arrêts. — L. Larose et Forcel, éditeurs, 22, rue Soufflot.

UNIVERSITÉ DE FRANCE

TRAVAUX & MÉMOIRES
DES
FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° II.

P. DUHEM. — DISSOLUTIONS & MÉLANGES

Premier Mémoire : ÉQUILIBRE ET MOUVEMENT DES FLUIDES MÉLANGÉS

LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

122[illegible]70
[illegible]

L'Univ. de Lille

Le Conseil Général des Facultés de Lille a ordonné l'impression de ce mémoire, le 18 Janvier 1893.

L'impression a été achevée, chez GAUTHIER-VILLARS & FILS, *le 30 Juillet 1893.*

DISSOLUTIONS ET MÉLANGES

PREMIER MÉMOIRE :

ÉQUILIBRE & MOUVEMENT DES FLUIDES MÉLANGÉS

PAR

Pierre
P. DUHEM

Chargé d'un Cours complémentaire de Physique mathématique
et de Cristallographie à la Faculté des Sciences de Lille.

TRAVAUX ET MEMOIRES DES FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE II.

LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

DISSOLUTIONS ET MÉLANGES.

PREMIER MÉMOIRE.

L'ÉQUILIBRE ET LE MOUVEMENT DES FLUIDES MÉLANGÉS,

Par M. P. DUHEM,
Chargé d'un Cours complémentaire de Physique mathématique
et de Cristallographie à la Faculté des Sciences de Lille.

INTRODUCTION HISTORIQUE.

Dans une suite de travaux, publiés depuis quelques années, nous avons entrepris de passer en revue les principes de la Thermodynamique et les applications de cette science aux diverses branches de la Physique, pour mettre clairement en lumière l'enchaînement des découvertes accumulées depuis vingt ans.

Nous voici parvenu, dans l'accomplissement de cette tâche, à l'exposé d'une théorie, récente encore, et qui cependant a déjà fait l'objet d'innombrables publications, la théorie des dissolutions et des mélanges.

Avant d'aborder l'étude des changements d'état où interviennent des mélanges fluides (dissolution des solides et des gaz, congélation des dissolvants, vaporisation des dissolutions et des mélanges), il importe d'être exactement renseigné sur les lois mécaniques qui règlent l'équilibre et le mouvement d'un mélange fluide; de même qu'avant d'aborder l'étude de la vaporisation, il est indispensable d'avoir étudié l'Hydrostatique, qui traite de l'équilibre d'un fluide unique. C'est à cette étude mécanique de l'équilibre et du mouvement des fluides qu'est consacré le présent travail.

L'ordre que nous suivons dans notre exposition, ordre imposé par la logique, n'est pas conforme à la marche historique des découvertes; lorsque Kirchhoff, en 1858, aborda, le premier, l'étude thermodynamique des dissolutions, c'est au phénomène de la vaporisation d'un corps volatil mêlé à un composé non volatil qu'il s'adressa tout d'abord; c'est par des cycles d'opérations imposées à la vapeur qu'il parvint à établir une formule fondamentale sur la chaleur de dissolution.

Mais, bien que le phénomène de la vaporisation des dissolvants ait été le point de départ de l'étude théorique des dissolutions, il y a tout intérêt aujourd'hui à reléguer la théorie de ce phénomène au rang secondaire qu'elle doit logiquement occuper; cette théorie même y gagne, car on comprend mieux alors pourquoi elle joue un rôle si important dans l'examen des propriétés des dissolutions; elle apparaît comme le moyen expérimental de déterminer d'une manière approchée les fonctions qui jouent, dans cet examen, le rôle essentiel.

L'étude directe des dissolutions n'est devenue possible que par l'introduction dans la Thermodynamique de méthodes nouvelles, plus analytiques, plus générales que celles dont Kirchhoff avait fait usage; ces méthodes, on le sait, sont dues à M. J. Willard Gibbs; c'est dans son immortel Ouvrage *Sur l'équilibre des substances hétérogènes* (¹) que les principes fondamentaux de la théorie des mélanges fluides sont posés pour la première fois.

Mais il est un point qu'il est essentiel de ne pas perdre de vue si l'on veut débrouiller le fil historique qui unit entre elles les innombrables recherches dont la théorie des dissolutions a fait l'objet; c'est que, pendant très longtemps, l'œuvre de M. J. Willard Gibbs est restée à peu près inconnue, en sorte que des lois fondamentales qui y étaient démontrées ont dû être inventées de nouveau.

Cette ignorance dont, pendant longtemps, a été entouré l'Ouvrage de l'illustre professeur de New-Hawen, tient à deux causes.

En premier lieu, publié dans une Revue à peu près introuvable dans nos bibliothèques européennes, il n'arrivait à la connais-

---

(¹) *On the equilibrium of heterogeneous substances* (*Transactions of the Academy of Arts and Sciences of Connecticut*, vol. III; 1873-1876).

sance de ceux qu'il intéressait que par les comptes rendus extrêmement écourtés des recueils bibliographiques, ou par les extraits que renfermaient quelques Ouvrages ; nous-même, qui avons cherché à répandre en France les principes et les méthodes de M. Gibbs, nous avons dû, pendant plusieurs années, nous contenter de cette connaissance incomplète et détournée de son œuvre; aussi, bien souvent, en croyant la continuer et la compléter, nous n'avons fait que la recopier à notre insu.

M. W. Ostwald, dont l'infatigable activité rend de si grands services à la Chimie générale, a mis désormais les chercheurs à même de lire et d'étudier l'œuvre de M. J. Willard Gibbs; la traduction (1) qu'il en a donnée sera bientôt dans toutes les bibliothèques.

Mais ce n'est pas seulement la rareté du Livre qui les contenait qui a longtemps caché les lois découvertes par M. Gibbs : la concision, la *condensation* extrême de l'exposition adoptée par l'illustre professeur ont souvent fait méconnaître sa pensée; souvent, dans son Mémoire, un théorème de première importance n'est représenté que par une courte formule; le théorème n'est même pas énoncé; souvent, aussi, une loi qui a pour la Physique ou la Chimie une grande portée y garde une forme purement algébrique; son application concrète n'est pas indiquée. On comprend donc que bien des résultats aient pu passer inaperçus du lecteur pressé, et aussi de celui dont l'attention s'éveille plus aisément aux résultats concrets qu'aux considérations abstraites. C'est ce qui explique pourquoi, dans l'historique que l'on va lire, nous mentionnerons bien des écrits postérieurs à celui de M. Gibbs, écrits qui auraient pu être abrégés ou supprimés, si les doctrines de l'illustre professeur de New-Hawen avaient été mieux connues.

I.

La première question que l'on ait à traiter, lorsque l'on veut étudier dans un ordre logique les propriétés des dissolutions et des mélanges, c'est le problème de l'équilibre d'un nombre quel-

(1) J.-WILLARD GIBBS, *Thermodynamische Studien*, traduit par W. Ostwald. Leipzig, 1892.

conque de fluides mélangés soumis à des forces quelconques. Cette belle généralisation du problème fondamental de l'Hydrostatique échappe aux prises de la Mécanique classique, et rien, peut-être, ne marque mieux la puissance nouvelle communiquée aux anciennes méthodes de la Statique par les principes de la Thermodynamique que la facilité avec laquelle cette question peut être aujourd'hui résolue.

C'est M. Gibbs (1) qui l'a, le premier, abordée; il a borné son analyse au cas où les forces extérieures agissantes se réduisent à la pesanteur; mais cette restriction diminue à peine la généralité des deux méthodes qu'il a employées; il a donné les conditions qui doivent, pour assurer l'équilibre d'un mélange de plusieurs fluides, être jointes aux conditions qu'indique l'Hydrostatique classique.

Si cette partie du Mémoire de M. Gibbs n'avait pas passé inaperçue, MM. Gouy et Chaperon (2) auraient pu déduire immédiatement des formules de l'illustre professeur de New-Hawen la relation que, par une ingénieuse application du principe de Carnot à un cycle fermé, ils ont établie entre la loi de vaporisation d'une dissolution et la variation que la pesanteur fait éprouver à la concentration; toutefois, de cette relation, MM. Gouy et Chaperon ont fait sortir une remarque importante sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Nous aurions pu également déduire des équations données par M. Gibbs la loi qui détermine l'action de la pesanteur sur un mélange de deux substances, loi que nous avons retrouvée par un raisonnement direct (3); cependant, ce raisonnement direct a l'avantage de reposer sur des considérations tout élémentaires, tandis que les deux méthodes indiquées par M. J. Willard Gibbs exigent l'emploi du calcul des variations.

---

(1) J.-W. Gibbs, *On the equilibrium, etc.*, p. 203-210; *Thermodynamische Studien*, p. 171-178.

(2) Gouy et Chaperon, *L'équilibre osmotique et la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Comptes rendus*, t. CV, p. 117; 1887); *Sur la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XII, p. 384; 1887).

(3) P. Duhem, *Sur l'influence de la pesanteur sur les dissolutions salines* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 391; 1888).

Dans un Mémoire ultérieur ([1]), nous avons examiné les conditions d'équilibre de la dissolution d'un sel magnétique soumise à l'action de forces extérieures et d'aimants; bien que cette recherche se relie à celles que nous exposons ici, elle est en dehors du domaine auquel se limite le présent Mémoire.

Au Chapitre II du travail que l'on va lire, par une analyse différente de celle de M. Gibbs, et qui, pensons-nous, est plus rigoureuse et plus complète, nous avons traité dans son entière généralité le problème de l'Hydrostatique pour un nombre quelconque de fluides mélangés.

II.

L'établissement des conditions d'équilibre d'un mélange de fluides est un problème qui en appelle logiquement un autre : l'examen des conditions de stabilité de cet équilibre; dans ce domaine, si nous exceptons quelques indications succinctes et parfois inexactes ([2]) dues à M. Gibbs ([3]), nous ne connaissons aucune recherche que celles dont nous allons faire mention.

Nous avons traité, en premier lieu ([4]), la stabilité de l'équilibre d'un fluide incompressible, en supposant que les forces agissant sur ses divers éléments admettaient une fonction potentielle, et en admettant, en outre, que sa surface déformable n'était soumise à aucune pression.

Plus tard ([5]), nous avons adjoint à ce problème l'étude de la stabilité de l'équilibre d'un fluide compressible dont les divers éléments de masse ne sont soumis à aucune force.

Ces diverses recherches ne sont que des ébauches du Chapitre IV du présent Mémoire, où nous avons traité dans toute sa généralité la stabilité de l'équilibre d'un nombre quelconque de

---

([1]) P. Duhem, *Sur les dissolutions d'un sel magnétique* (*Annales de l'École Normale*, 3e série, t. VII, p. 289; 1890).

([2]) *Voir* plus loin, Chap. V, § V.

([3]) J.-W. Gibbs, *On the equilibrium, etc.*, p. 156-172; *Thermodynamische Studien*, p. 119-137.

([4]) P. Duhem, *Sur les principes fondamentaux de l'Hydrostatique* (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. IV, p. C.18).

([5]) P. Duhem, *Hydrodynamique, Élasticité, Acoustique*, t. II, Livre II, Chap. II. Paris, 1891.

fluides mélangés, en supposant seulement les divers éléments de masse du mélange soumis à des forces dérivant d'une fonction potentielle unique et la surface déformable du fluide soumise à une pression uniforme et constante.

III.

Si l'on admet qu'un mélange dont les diverses masses élémentaires ne sont soumises à aucune force est en équilibre *stable* lorsqu'il est homogène, on est conduit à une inégalité qui a, pour la théorie des dissolutions, d'importantes conséquences; contentons-nous d'énoncer ici des inégalités que l'on déduit de celles-là lorsqu'on l'applique à un mélange de deux substances.

Sous la pression constante Π, à la température T, le mélange homogène que forment des masses M_1, M_2 de deux fluides 1, 2 admet un potentiel thermodynamique total $\mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T)$. Ce potentiel est une fonction homogène et du premier degré des masses M_1, M_2; il en résulte que, si l'on pose $s = \frac{M_2}{M_1}$, on pourra écrire

$$\frac{\partial}{\partial M_1}\mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T) = F_1(s, \Pi, T),$$

$$\frac{\partial}{\partial M_2}\mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T) = F_2(s, \Pi, T).$$

Les inégalités dont nous voulons parler sont les suivantes :

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} < 0, \\[2ex] \dfrac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0. \end{cases}$$

Ces inégalités, nous l'avons dit, sont, pour la théorie des dissolutions, fécondes en conséquences; on en déduit la stabilité de l'équilibre d'un sel solide en présence de sa dissolution saturée; le sens dans lequel se déplace cet équilibre lorsqu'on fait varier la pression ou la température; l'abaissement du point de congélation d'un liquide employé comme dissolvant; l'abaissement de la tension de vapeur d'un liquide volatil qui dissout un corps non volatil, etc.

Nous avons, pour la première fois, donné ces inégalités fondamentales en 1886 ([1]); nous les avons démontrées, à cette époque, par un raisonnement très simple, mais dont la rigueur laissait peut-être à désirer; nous pensons que la généralité et la rigueur des considérations par lesquelles nous les avons établies au Chapitre V du présent Mémoire ne prêteront plus à aucune critique.

IV.

Nous avons dit que MM. Gouy et Chaperon avaient relié les variations de densité que la pesanteur fait éprouver à une dissolution et la loi de la vaporisation du dissolvant; de cette relation, qu'on aurait pu déduire des formules données par M. Gibbs et du fait que la tension de vapeur du dissolvant diminue lorsqu'on augmente la concentration de la dissolution, ils ont conclu ([2]) une intéressante conséquence : si la densité de la dissolution augmente en même temps que la concentration, la concentration croît dans le même sens que la pression au sein de la dissolution; l'inverse a lieu si la densité de la dissolution diminue tandis que la concentration augmente.

Cette conclusion n'avait été établie par MM. Gouy et Chaperon qu'en supposant négligeable la compressibilité de la dissolution; d'ailleurs, pour l'obtenir, ils avaient dû recourir à une loi intermédiaire, l'abaissement de la tension de vapeur d'une dissolution dont on augmente la concentration. Il semblait plus naturel de se passer de cet intermédiaire et de demander la démonstration de la proposition en question aux inégalités (2), dont l'abaissement de la tension de vapeur est une conséquence. C'est ce que nous avons fait ([3]), et nous avons pu débarrasser la proposition de

---

([1]) P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 34. Paris, 1886.

([2]) Gouy et Chaperon, *L'équilibre osmotique et la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Comptes rendus*, t. CV, p. 117; 1887); *Sur la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XII, p. 384; 1887).

([3]) P. Duhem, *De l'influence de la pesanteur sur les dissolutions* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 391; 1888).

MM. Gouy et Chaperon de toute restriction relative à la compressibilité de la dissolution.

Dans le présent Mémoire, on trouvera la démonstration de la proposition de MM. Gouy et Chaperon pour un mélange d'un nombre quelconque de substances.

V.

Les phénomènes d'osmose sont connus depuis longtemps; tout le monde connaît la célèbre expérience de Dutrochet.

On sait que Graham a divisé en deux catégories les corps solubles dans l'eau : les uns, les corps *cristalloïdes,* passent au travers des membranes animales et végétales; aux autres, aux corps *colloïdes,* les membranes animales et végétales opposent un obstacle infranchissable.

Cette distinction en corps colloïdes et corps cristalloïdes n'a rien d'absolu; elle est relative à la nature de la cloison au travers de laquelle se produit l'échange osmotique; on peut se procurer des membranes perméables à l'eau et imperméables aux corps cristalloïdes. Telles sont les membranes précipitées que M. Traube et M. Pfeffer ont obtenues par le contact ménagé de deux dissolutions métalliques. Si, par exemple, un vase poreux, semblable à ceux dont on fait usage pour la construction des piles à deux liquides, est plongé dans une solution de ferrocyanure potassique et rempli d'une solution de sulfate cuivrique, les deux solutions, se rencontrant dans les interstices de la paroi, y forment un dépôt de ferrocyanure de cuivre. Le vase ainsi préparé reste perméable pour l'eau, tandis qu'il est imperméable pour les substances dissoutes. On peut même se procurer, par des procédés de ce genre, des membranes perméables à certains sels dissous et imperméables à d'autres.

Une membrane *semi-perméable,* c'est-à-dire perméable au dissolvant et imperméable à la substance dissoute, sépare deux capacités : l'une renferme le dissolvant pur, l'autre une dissolution; à quelle condition y aura-t-il équilibre? à quelle condition le dissolvant cessera-t-il de traverser soit dans un sens, soit dans l'autre, la cloison semi-perméable?

Ce problème, généralisé, étendu à des mélanges d'un nombre

quelconque de corps, a été traité par M. Gibbs [1], du moins dans le cas où les divers éléments de volume des corps mélangés ne sont soumis à aucune force. M. Gibbs a obtenu d'une manière très simple les conditions de l'équilibre osmotique.

Mais, selon sa coutume. M. Gibbs a laissé à ces conditions leur forme analytique la plus générale, négligeant de les éclairer par des applications physiques; aussi sont-elles demeurées à ce point inaperçues des physiciens et des chimistes que, parmi les nombreux écrits consacrés, dans ces dernières années, aux phénomènes d'osmose, celui-ci est peut-être le premier à citer les résultats obtenus par l'illustre professeur de New-Hawen.

Pour mettre en lumière l'importance des phénomènes d'osmose dans l'étude des dissolutions, il fallut l'apparition d'un Mémoire [2] publié, en 1885, par M. J.-H. Van t'Hoff, à l'insu des recherches de M. Gibbs. Dans ce travail capital, par des raisonnements appuyés sur le cycle de Carnot, M. J.-H. Van t'Hoff montrait que la *pression osmotique* pouvait être reliée à la plupart des propriétés physiques d'une dissolution : abaissement de la tension de vapeur, abaissement du point de congélation, etc. Plus tard, M. J.-H. Van t'Hoff [3] devait introduire la pression osmotique dans l'énoncé de sa *loi de Mariotte et de Gay-Lussac étendue aux dissolutions.*

MM. Gouy et Chaperon [4] ont complété en quelques points la relation, indiquée par M. Van t'Hoff, entre la pression osmotique et la tension de vapeur de la dissolution. Vers la même époque,

---

(1) J.-W. Gibbs, *On the equilibrium, etc.*, p. 138-140; *Thermodynamische Studien,* p. 99-102.

(2) J.-H. Van t'Hoff, *L'équilibre chimique dans les systemes dissous ou gazeux à l'état dilué* (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles,* t. XX, p. 239; 1885).

(3) J.-H. Van t'Hoff, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état gazeux ou dissous,* Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Stockholm le 14 octobre 1885 (*Köngl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar.* Bandet XXI, n° 17, 1886); *Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen* (*Zeitschrift für physikalische Chemie,* t. I, p. 9; 1887).

(4) Gouy et Chaperon, *L'équilibre osmotique et la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Comptes rendus,* t. CV, p. 117, 11 juillet 1887); *Sur l'équilibre osmotique* (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XIII, p. 120; 1888).

sur l'indication même de M. J.-H. Van t'Hoff, nous avons fait usage [1] des méthodes de M. Gibbs pour établir en toute rigueur les diverses relations indiquées par M. Van t'Hoff.

Dans le présent Mémoire, on ne trouvera pas l'étude de ces relations, qui dépendent de la théorie des changements d'état des dissolvants; mais on y trouvera le problème de l'équilibre osmotique traité sous la forme la plus générale, non seulement pour le cas où les divers éléments de masse du fluide ne sont soumis à aucune force, mais encore pour le cas où ces masses sont soumises à des forces quelconques.

Cette généralisation permet d'aborder la théorie de la célèbre expérience de Dutrochet, c'est-à-dire la théorie de l'équilibre osmotique dans le cas où les fluides sont soumis à l'action de la pesanteur.

Nous avions, dans un premier Mémoire [2], tenté cette théorie, sans tenir compte des variations de concentration que la pesanteur fait naître aux divers points d'une dissolution; nous avions trouvé que la hauteur à laquelle la dissolution s'élève dans l'osmomètre dépendait non seulement de la concentration de la dissolution, mais encore de la forme de l'osmomètre et de la profondeur à laquelle il était immergé.

Cette proposition semblait inadmissible. L'impossibilité du mouvement perpétuel exige, en effet, qu'entre l'eau que contient la cuve et la dissolution qui occupe le niveau supérieur dans l'osmomètre existe une différence de tensions de vapeur mesurée par une colonne de vapeur aussi haute que la colonne liquide soulevée dans l'osmomètre; la hauteur de cette dernière colonne doit donc dépendre seulement de la concentration de la dissolution au sommet de l'osmomètre.

Cette remarque de MM. Gouy et Chaperon [3] nous a amené à

---

(1) P. Duhem, *Sur la pression osmotique* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 397; septembre 1887).

(2) P. Duhem, *Sur la hauteur osmotique* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 134; 1887).

(3) Gouy et Chaperon, *L'équilibre osmotique et la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Comptes rendus*, t. CV, p. 117; 1887); *Sur l'équilibre osmotique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIII, p. 190; 1888).

reprendre [1] la théorie de l'expérience de Dutrochet en tenant compte des variations de la concentration par l'effet de la pesanteur. Cette nouvelle étude nous a montré que la concentration de la couche la plus élevée contenue dans l'osmomètre avait bien avec la hauteur osmotique la relation indiquée par MM. Gouy et Chaperon; mais il n'en est plus de même de la concentration *moyenne* de la dissolution contenue dans l'osmomètre; si l'on suppose les variations que la concentration subit par l'effet de la pesanteur non pas nulles, mais seulement très petites, on trouve que cette concentration moyenne satisfait précisément à la relation que nous avions trouvée en supposant la dissolution homogène.

Telle est, retracée brièvement, la suite des efforts qui ont préparé la théorie de l'équilibre et du mouvement des fluides mélangés; nous avons naturellement laissé de côté les travaux de seconde main, et aussi ceux qui ne sont pas des applications de la Mécanique rationnelle et de la Thermodynamique; c'est ainsi que nous n'avons pas mentionné les théories de la diffusion fondées sur des hypothèses spéciales; ce que nous avons dit ici du mouvement des fluides mélangés constitue, croyons-nous, une théorie nouvelle.

CHAPITRE I.

DU POTENTIEL THERMODYNAMIQUE INTERNE D'UN MÉLANGE FLUIDE.

§ I. — Des variables qui définissent un élément fluide.

Considérons un mélange de n corps distincts, que nous désignerons par les indices $1, 2, \ldots, n$. Autour du point M, décrivons un élément de volume dv, dont la masse totale est dm. Cet élément renferme une masse dm_1 du corps 1, une masse dm_2 du corps 2, ..., une masse dm_n du corps n et l'on a

$$dm = dm_1 + dm_2 + \ldots + dm_n. \tag{1}$$

---

[1] P. Duhem, *De l'influence de la pesanteur sur les dissolutions salines* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 391; 1888).

Posons

$$(2)\qquad \mu_1 = \frac{dm_1}{dm}, \qquad \mu_2 = \frac{dm_2}{dm}, \qquad \ldots, \qquad \mu_n = \frac{dm_n}{dm}.$$

Les grandeurs $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ définissent *la composition du système au point* M.

Les valeurs que prennent les quantités $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ au point M ne sont pas entièrement indépendantes; les égalités (1) et (2) donnent, en effet, la relation

$$(3)\qquad \mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n = 1,$$

au moyen de laquelle on peut calculer une quelconque des quantités $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$, lorsqu'on connaît les $(n-1)$ autres.

La condition (3), qui doit être vérifiée en chaque point du mélange, n'est pas la seule condition à laquelle les quantités μ_1, $\mu_2, \ldots, \mu_n$ soient assujetties. *Si les corps* 1, 2, ..., *n ne sont pas susceptibles de se transformer les uns dans les autres* par des modifications physiques ou par des réactions chimiques, la masse totale de chacun de ces corps existant dans le mélange devra être constante.

Désignons par $M_1, M_2, \ldots, M_n$ ces masses constantes des corps 1, 2, ..., n; nous aurons

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} M_1 &= \int \mu_1\, dm, \\ M_2 &= \int \mu_2\, dm, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ M_n &= \int \mu_n\, dm, \end{aligned}\right.$$

et, par conséquent, dans toutes les modifications que le système pourra éprouver, nous devrons avoir

$$(5)\qquad \delta\int \mu_1\, dm = 0, \qquad \delta\int \mu_2\, dm = 0, \qquad \ldots, \qquad \delta\int \mu_n\, dm = 0.$$

Ces conditions seraient modifiées si quelques-uns des corps 1, 2, ..., n pouvaient se transformer les uns dans les autres.

Nous admettrons que *les propriétés d'un mélange de fluides*

sont définies si l'on connaît, en chaque point, les variables NORMALES *suivantes :*

1° *La température absolue* T;

2° *La densité* ρ;

3° *Les grandeurs* $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$; ces dernières variables ne sont pas entièrement indépendantes : elles sont liées par les conditions (3) et (5).

§ II. — Le potentiel thermodynamique interne d'un mélange de fluides.

L'existence d'un potentiel thermodynamique interne d'un système formé de parties indépendantes, dont chacune a une température uniforme, est démontrée ([1]), et cela même dans le cas où chacune des parties serait un mélange. L'existence de ce potentiel est encore démontrée ([2]) dans le cas où les diverses parties, au lieu d'être indépendantes, sont en contact; mais, dans ce cas, il faut supposer qu'aucune des masses qui composent une de ces parties ne peut la quitter pour se mélanger à une autre partie. Supposer qu'*il existe un potentiel thermodynamique interne pour un système dont les diverses parties, au contact, sont portées à des températures différentes, alors qu'entre ces parties peuvent s'effectuer des échanges de matière,* c'est faire une HYPOTHÈSE; cette hypothèse, nous la ferons et *nous l'étendrons même au cas où la température du système varie d'une manière continue.*

Cette hypothèse admise, et l'existence du potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}$ d'un mélange étant assurée dans le cas le plus général, proposons-nous de rechercher la forme de cette fonction.

Voici la remarque sur laquelle nous fonderons cette recherche.

Imaginons qu'en chaque point on ait

$$(6) \qquad \mu_1 = \text{const.}, \qquad \mu_2 = \text{const.}, \qquad \ldots, \qquad \mu_n = \text{const.}$$

Il est facile de voir que l'on peut alors appliquer au système

---

([1]) P. DUHEM, *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*, 4e série, t. IX, 3e Partie, Chap. II (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, fasc. 3; 1893).

([2]) *Ibid.*, Chap. III.

les considérations que nous avons développées ailleurs [1] et qui permettent d'écrire le potentiel thermodynamique interne sous la forme

$$(7) \qquad \mathcal{F}' = \int G\, dV + \frac{E}{2} \int\int F\, dV\, dV'.$$

G dépend de la nature de l'élément dV et des variables qui fixent l'état de la matière en un point de cet élément. Or la nature de l'élément dV est connue si l'on connaît la nature des corps 1, 2, ..., n et les quantités $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$; cette nature connue, les propriétés de la matière en un point de l'élément dV ne dépendent plus que des deux variables ρ et T; on a donc

$$G = G(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, T).$$

On a de même

$$F = F(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, \mu'_1, \mu'_2, \ldots, \mu'_n, \rho', r),$$

r étant la distance d'un point de l'élément dV à un point de l'élément dV'.

Nous aurons donc

$$\delta\mathcal{F}' - \delta\mathcal{F} = 0$$

toutes les fois que les égalités (6) seront vérifiées, c'est-à-dire toutes les fois que nous aurons, en tout point du système,

$$\delta\mu_1 = 0, \qquad \delta\mu_2 = 0, \qquad \delta\mu_n = 0.$$

Les principes du calcul des variations nous enseignent que, pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit qu'il existe n quantités $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$, variables d'une manière continue d'un point *matériel* du système à l'autre, telles que l'on ait *identiquement*

$$(8) \qquad \delta\mathcal{F}' - \delta\mathcal{F} + \int (\varphi_1\, \delta\mu_1 + \varphi_2\, \delta\mu_2 + \ldots + \varphi_n\, \delta\mu_n)\, dm = 0;$$

en disant « identiquement », nous entendons dire « quelles que soient les quantités $\delta\mu_1, \delta\mu_2, \ldots, \delta\mu_n$ », sans même supposer

---

[1] P. DUHEM, *Le potentiel thermodynamique et la pression hydrostatique*, Chap. I et II (*Annales de l'École Normale*, 3e série, t. X; 1893).

entre ces quantités l'égalité

$$\delta\mu_1 + \delta\mu_2 + \ldots + \delta\mu_n = 0,$$

qui résulterait de la relation (3).

Mais l'égalité (8) nous montre que

$$\int (\varphi_1\,\delta\mu_1 + \varphi_2\,\delta\mu_2 + \ldots + \varphi_n\,\delta\mu_n)\,dm$$

doit être la variation d'une fonction de l'état du système; il est évident que cette fonction ne peut être que de la forme

$$\int \mathrm{H}(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n)\,dm.$$

Les égalités (7) et (8) montrent alors que l'on pourra écrire

$$\mathcal{F} = \int (\mathrm{G} + \rho\mathrm{H})\,d\mathrm{V} + \frac{\mathrm{E}}{2}\int\int \mathrm{F}\,d\mathrm{V}\,d\mathrm{V}',$$

ou bien, en posant

$$(9) \qquad \frac{\mathrm{G}}{\rho} + \mathrm{H} = \zeta(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, \mathrm{T}),$$

$$(10) \qquad \frac{\mathrm{EF}}{\rho\rho'} = \psi(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, \mu'_1, \mu'_2, \ldots, \mu'_n, \rho', r),$$

$$(11) \qquad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{F} = &\int \zeta(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, \mathrm{T})\,dm \\ &+ \frac{1}{2}\int\int \psi(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, \mu'_1, \mu'_2, \ldots, \mu'_n, \rho', r)\,dm\,dm'. \end{aligned} \right.$$

Ce n'est pas de cette forme générale qu'il sera fait usage dans ce Mémoire; nous ferons une hypothèse simplificatrice qui est la suivante :

Hypothèse simplificatrice. — *La fonction ψ est négligeable.*

Nous poserons donc.

$$(12) \qquad \psi(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, \mu'_1, \mu'_2, \ldots, \mu'_n, \rho', r) = 0$$

et le potentiel thermodynamique interne du mélange prendra la

forme simple

$$\mathcal{F} = \int \zeta(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, T)\, dm. \tag{13}$$

Nous ne devrons pas oublier que cette hypothèse simplificatrice est entièrement arbitraire, et, par conséquent, nous ne devrons pas nous étonner si les conséquences que nous en déduirons sont parfois en contradiction avec l'expérience.

§ III. — Cas des gaz parfaits.

Nous allons nous proposer, à titre d'exemple, de déterminer la forme de la fonction $\zeta(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, T)$ pour un mélange de gaz parfaits.

Supposons que les variables $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, T$ aient la même valeur en tout point, de telle façon que le mélange soit homogène. Désignons par M la masse totale de ce mélange. D'après l'égalité (13), le potentiel thermodynamique interne de ce mélange aura pour valeur

$$\mathcal{F} = M\,\zeta(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, T). \tag{14}$$

D'autre part, soit M_1 la masse du gaz 1 que le système renferme; soit σ_1 son volume spécifique dans les conditions normales de température et de pression; soit ρ_1 sa densité, c'est-à-dire le rapport de la masse M_1 au volume du mélange; soit $\chi_1(T)$ une certaine fonction de la température dont la forme dépend de la température du gaz; soit R une constante. Adoptons pour les gaz 2, ..., n des notations analogues. Le potentiel thermodynamique interne du mélange aura pour valeur [1]

$$\left\{\begin{aligned} \mathcal{F} = \;& M_1 RT\sigma_1 \log\rho_1 + M_1\chi_1(T) \\ &+ M_2 RT\sigma_2 \log\rho_2 + M_2\chi_2(T) \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+ M_n RT\sigma_n \log\rho_n + M_n\chi_n(T). \end{aligned}\right. \tag{15}$$

Mais on a

$$M_1 = \mu_1 M, \qquad M_2 = \mu_2 M, \qquad \ldots, \qquad M_n = \mu_n M.$$

---

[1] P. Duhem, *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits*, Chap. II (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, 1892).

On a aussi

$$\rho_1 = \frac{M_1}{M}\rho = \mu_1$$

$$\rho_2 = \frac{M_2}{M}\rho = \mu_2\rho,$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots,$$

$$\rho_n = \frac{M_n}{M}\rho = \mu_n\rho.$$

L'égalité (15) peut donc s'écrire

$$(16)\quad \left\{\begin{aligned} \mathcal{F} = M[&RT(\mu_1\sigma_1\log\mu_1\rho + \mu_2\sigma_2\log\mu_2\rho + \ldots + \mu_n\sigma_n\log\mu_n\rho) \\ &+ \mu_1\chi_1(T) + \mu_2\chi_2(T) + \ldots + \mu_n\chi_n(T)]. \end{aligned}\right.$$

La comparaison des égalités (15) et (16) nous montre que, pour un mélange de gaz parfaits, on a

$$(17)\quad \left\{\begin{aligned} &\zeta(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, T) \\ &\quad = RT(\mu_1\sigma_1\log\mu_1\rho + \mu_2\sigma_2\log\mu_2\rho + \ldots + \mu_n\sigma_n\log\mu_n\rho) \\ &\quad + \mu_1\chi_1(T) + \mu_2\chi_2(T) + \ldots + \mu_n\chi_n(T). \end{aligned}\right.$$

Cette formule nous sera d'un fréquent usage.

§ IV. — Formules relatives aux mélanges de deux substances.

Les variables $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ sont liées par la relation

$$(3)\qquad \mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n = 1.$$

Dans le cas d'un système formé seulement par un mélange de deux substances, il est souvent commode de substituer aux deux variables μ_1 et μ_2 la variable

$$(18)\qquad s = \frac{\mu_2}{\mu_1}.$$

L'égalité (18), jointe à l'égalité

$$(3\ bis)\qquad \mu_1 + \mu_2 = 1,$$

donne

$$(19)\quad \left\{\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{1}{1+s}, \\ \mu_2 &= \frac{s}{1+s} \end{aligned}\right.$$

et, par conséquent,

$$d\mu_1 = -d\mu_2 = -\frac{ds}{(1+s)^2}. \tag{20}$$

La fonction $\zeta(\mu_1, \mu_2, \rho, T)$ peut s'exprimer en fonction de s, ρ, T.

Posons

$$\zeta(\mu_1, \mu_2, \rho, T) = Z(s, \rho, T) \tag{21}$$

Nous aurons

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1} &= \frac{\partial Z}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial\mu_1} = -(1+s)^2\frac{\partial Z}{\partial s}, \\ \frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2} &= \frac{\partial Z}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial\mu_2} = \quad (1+s)^2\frac{\partial Z}{\partial s}. \end{aligned}\right. \tag{22}$$

Dans les applications, nous rencontrerons ces diverses formules.

§ V. — Autre système de variables propres à définir l'état d'un mélange.

Les variables $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, T$ se présentent très naturellement pour définir l'état d'un mélange en un point; elles en indiquent la composition centésimale, la densité totale et la température; mais elles ont l'inconvénient de n'être pas absolument indépendantes; elles sont liées par la relation

$$\mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n = 1. \tag{3}$$

Dans certains cas, nous aurons intérêt à définir l'état du mélange au moyen de certaines variables *complètement indépendantes* que nous allons définir.

Soient

$$\rho_1 = \mu_1\rho, \qquad \rho_2 = \mu_2\rho, \qquad \ldots, \qquad \rho_n = \mu_n\rho \tag{23}$$

les *densités partielles* qu'ont, au point (x, y, z), les divers fluides mélangés; l'état du système au point (x, y, z) pourra être défini par le système des $(n+1)$ *variables complètement indépendantes*

$$\rho_1, \quad \rho_2, \quad \ldots, \quad \rho_n, \quad T.$$

Les égalités

$$\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n = \rho, \tag{24}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n} = \mu_1, \\ \dfrac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n} = \mu_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\rho_n}{\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n} = \mu_n, \end{array}\right. \tag{25}$$

qui résultent des égalités (23), nous montrent que la fonction

$$\zeta(\rho, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, T)$$

peut s'exprimer en fonction des variables $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$, T. Posons

$$\zeta(\rho, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, T) = \xi(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T). \tag{26}$$

Nous aurons

$$\frac{\partial \xi}{\partial \rho_1} = \frac{\partial \zeta}{\partial \rho}\frac{\partial \rho}{\partial \rho_1} + \frac{\partial \zeta}{\partial \mu_1}\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} + \frac{\partial \zeta}{\partial \mu_2}\frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_1} + \ldots + \frac{\partial \zeta}{\partial \mu_n}\frac{\partial \mu_n}{\partial \rho_1},$$

égalité qui deviendra, en vertu des égalités (24) et (25), la première des égalités

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial \xi}{\partial \rho_1} = \dfrac{\partial \zeta}{\partial \rho} + \dfrac{1}{\rho}\left[(1-\mu_1)\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_1} - \mu_2\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_2} - \ldots - \mu_n\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_n}\right], \\ \dfrac{\partial \xi}{\partial \rho_2} = \dfrac{\partial \zeta}{\partial \rho} + \dfrac{1}{\rho}\left[-\mu_1\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_1} + (1-\mu_2)\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_2} - \ldots - \mu_n\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_n}\right], \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\partial \xi}{\partial \rho_n} = \dfrac{\partial \zeta}{\partial \rho} + \dfrac{1}{\rho}\left[-\mu_1\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_1} - \mu_2\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_2} - \ldots + (1-\mu_n)\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_n}\right]. \end{array}\right. \tag{27}$$

Ces égalités peuvent s'écrire

$$\left\{\begin{array}{l} \rho\dfrac{\partial \xi}{\partial \rho_1} = \rho\dfrac{\partial \zeta}{\partial \rho} + (1-\mu_1)\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_1} - \mu_2\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_2} - \ldots - \mu_n\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_n}, \\ \rho\dfrac{\partial \xi}{\partial \rho_2} = \rho\dfrac{\partial \zeta}{\partial \rho} - \mu_1\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_1} + (1-\mu_2)\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_2} - \ldots - \mu_n\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_n}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \rho\dfrac{\partial \xi}{\partial \rho_n} = \rho\dfrac{\partial \zeta}{\partial \rho} - \mu_1\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_1} - \mu_2\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_2} - \ldots + (1-\mu_n)\dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_n}. \end{array}\right. \tag{27 bis}$$

Multiplions la première de ces égalités (27 *bis*) par ρ_1, la deuxième par ρ_2, ..., la dernière par ρ_n, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus en tenant compte des égalités (24) et (25); nous trouverons l'égalité

$$(28) \qquad \rho\left(\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}+\rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}+\ldots+\rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)=\rho^2\frac{\partial\zeta}{\partial\rho},$$

dont nous aurons à faire usage dans la suite de ce travail.

CHAPITRE II.

ÉQUILIBRE D'UN MÉLANGE FLUIDE SOUS L'ACTION DE FORCES EXTÉRIEURES.

§ I. — Équilibre d'un mélange fluide sous l'action de forces extérieures.

Nous traiterons tout d'abord le problème de l'Hydrostatique pour un mélange de fluides.

Les conditions d'équilibre d'un mélange de fluides s'exprimeront en écrivant que, pour toute modification virtuelle imposée au système, on a

$$(1) \qquad \delta\mathcal{F}-d\mathfrak{T}_e\geqq 0,$$

$d\mathfrak{T}_e$ étant le travail virtuel des forces extérieures.

Relativement à ce travail, nous ferons l'hypothèse très simple que voici :

On a

$$(2) \qquad \left\{\begin{aligned} d\mathfrak{T}_e = {} & \mathbf{S}\,\mathrm{P}[\cos(\mathrm{P},x)\,\delta x+\cos(\mathrm{P},y)\,\delta y+\cos(\mathrm{P},z)\,\delta z]\,d\mathrm{S} \\ & -\delta\int \mathrm{V}(x,y,z)\,dm, \end{aligned}\right.$$

$d\mathrm{S}$ étant un élément de la surface déformable du fluide;

δx, δy, δz étant les composantes du déplacement d'un point de cet élément, la première s'étendant à tous les éléments de la surface déformable;

(x, y, z) étant un point de l'élément de masse dm;
$V(x, y, z)$ étant une fonction de x, y, z, qui, dans la région occupée par le fluide, est uniforme, finie et continue,

la seconde intégration s'étendant à la masse entière du fluide.

Nous commencerons par appliquer la condition (1) à des modifications qui laissent invariables la composition et la densité de chacun des éléments de masse du fluide; ces modifications ne font pas varier le potentiel thermodynamique interne du fluide, en sorte que, pour elles, la condition (1) se réduira à

$$d\mathfrak{E}_e \leqq 0. \tag{3}$$

Cette condition (3), traitée soit par la méthode de Clairaut [1], soit par la méthode de Lagrange [2], nous donnera les résultats suivants :

Il existe une fonction $\Pi(x, y, z)$, *uniforme, finie et continue à l'intérieur du fluide, telle que l'on ait*

$$\rho\left(\frac{\partial V}{\partial x}dx + \frac{\partial V}{\partial y}dy + \frac{\partial V}{\partial z}dz\right) + d\Pi = 0. \tag{4}$$

Cette fonction n'est jamais négative.

En tout point de la surface déformable du fluide, on a

$$\left\{\begin{aligned} P\cos(P, x) &= \Pi\cos(n_i, x), \\ P\cos(P, y) &= \Pi\cos(n_i, y), \\ P\cos(P, z) &= \Pi\cos(n_i, z), \end{aligned}\right. \tag{5}$$

n_i étant la normale à la surface déformable, dirigée vers l'intérieur du fluide.

Ces résultats obtenus, nous allons imposer au fluide une modification quelconque; voici comment nous opérerons pour calculer les valeurs correspondantes de $d\mathfrak{E}_e$ et de $\delta\mathfrak{F}$:

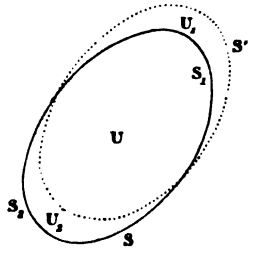
---

[1] P. Duhem, *Sur les principes fondamentaux de l'Hydrostatique* (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. IV, p. C.1).

[2] P. Duhem, *Hydrodynamique, Élasticité, Acoustique*, Cours professé à la Faculté des Sciences de Lille en 1890-1891, Livre II, Chap. I.

Au commencement de la modification, que, pour simplifier, nous supposerons renversable, le fluide est limité par la surface S (*fig.* 1), et occupe l'espace E; à la fin de la modification,

Fig. 1.



il est limité par la surface S′ et occupe l'espace E′; soit U la région commune aux deux espaces E et E′; soit U_1 la région qui appartient à l'espace E′, sans appartenir à l'espace E; soit U_2 la région qui appartient à l'espace E, sans appartenir à l'espace E′; soit S_1 la partie de la surface S qui confine à la région U_1; soit S_2 la partie de la surface S qui confine à la région U_2.

Nous diviserons l'espace en éléments de volume dv qui demeurent invariables; seulement, chacun de ces éléments ne renferme pas la même masse fluide au début de la modification et à la fin; en particulier, les éléments de l'espace U_1 sont vides au début de la modification et remplis de fluide à la fin, tandis que les éléments de la région U_2 sont pleins au début de la modification et vides à la fin.

On voit sans peine que l'on aura

$$\delta \int \rho V dv = \int_U V \delta\rho \cdot dv + \int_{U_1} \rho V dv - \int_{U_2} \rho V dv.$$

D'ailleurs, il est clair que

$$\int_{U_1} \rho V dv = -\mathbf{S}_{S_1} \rho V [\cos(n_i, x)\delta x + \cos(n_i, y)\delta y + \cos(n_i, z)\delta z] dS_1,$$

$$\int_{U_2} \rho V dv = \mathbf{S}_{S_2} \rho V [\cos(n_i, x)\delta x + \cos(n_i, y)\delta y + \cos(n_i, z)\delta z] dS_2.$$

en sorte que l'égalité précédente devient

$$(6)\quad \begin{cases} \delta\int \rho V\,dv = \int V\,\delta\rho\,dv \\ \quad -\mathbf{S}_S \rho V[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS. \end{cases}$$

D'autre part, les égalités (5) permettent d'écrire

$$(7)\quad \begin{cases} \mathbf{S}_S P[\cos(P, x)\,\delta x + \cos(P, y)\,\delta y + \cos(P, z)\,\delta z]\,dS \\ = \mathbf{S}_S \Pi[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS. \end{cases}$$

Les égalités (2), (6) et (7) donnent

$$(8)\quad \begin{cases} d\mathfrak{T}_e = -\int_E V\,\delta\rho\,dv \\ \qquad + \mathbf{S}_S (\Pi + \rho V)[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS. \end{cases}$$

D'autre part, nous aurons

$$\delta\mathfrak{F} = \int_U \delta(\rho\zeta)\,dv + \int_{U_1} \rho\zeta\,dv - \int_{U_2} \rho\zeta\,dv.$$

Mais il est clair que

$$\int_{U_1} \rho\zeta\,dv = -\mathbf{S}_{S_1} \rho\zeta[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS_1,$$

$$\int_{U_2} \rho\zeta\,dv = \mathbf{S}_{S_2} \rho\zeta[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS_2.$$

On a donc

$$(9)\quad \begin{cases} \delta\mathfrak{F} = \int_E \left[\left(\zeta + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}\right)\delta\rho + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}\,\delta\mu_1 + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}\,\delta\mu_2 + \ldots + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\,\delta\mu_n\right] dv \\ \qquad - \mathbf{S}_S \rho\zeta[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS. \end{cases}$$

La condition (1) devient

$$(10)\quad \begin{cases} \int_E \left[\left(V + \zeta + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}\right)\delta\rho + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}\,\delta\mu_1 + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}\,\delta\mu_2 + \ldots + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\,\delta\mu_n\right] dv \\ \quad - \mathbf{S}_S (\rho V + \rho\zeta + \Pi)[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS = 0 \end{cases}$$

Cette égalité ne doit pas avoir lieu d'une manière inconditionnée :

1° En vertu de l'égalité (3) du Chapitre I, on doit avoir en chaque point

$$\delta\mu_1 + \delta\mu_2 + \ldots + \delta\mu_n = 0. \tag{11}$$

2° Les masses $M_1, M_2, \ldots, M_n$ de chacun des corps $1, 2, \ldots, n$ que le système renferme doivent demeurer constantes, ce qu'expriment les égalités (5) du Chapitre I.

Or l'on a

$$\delta\int \mu_1\, dm = \int_U (\mu_1\,\delta\rho + \rho\,\delta\mu_1)\, dv + \int_{U_1} \rho\mu_1\, dv - \int_{U_2} \rho\mu_1\, dv,$$

et aussi

$$\int_{U_1} \rho\mu_1\, dv = -\mathbf{S}_{S_1} \rho\mu_1 [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS_1.$$

$$\int_{U_2} \rho\mu_1\, dv = \mathbf{S}_{S_2} \rho\mu_1 [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS_2.$$

en sorte que la première égalité (5) du Chapitre I devient la première des égalités

$$\left\{\begin{array}{l}
\displaystyle\int_E (\mu_1\,\delta\rho + \rho\,\delta\mu_1)\, dv - \mathbf{S}_S \rho\mu_1 [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS = 0. \\
\displaystyle\int_E (\mu_2\,\delta\rho + \rho\,\delta\mu_2)\, dv - \mathbf{S}_S \rho\mu_2 [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS = 0. \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\displaystyle\int_E (\mu_n\,\delta\rho + \rho\,\delta\mu_n)\, dv - \mathbf{S}_S \rho\mu_n [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS = 0.
\end{array}\right. \tag{12}$$

3° La masse totale du système doit demeurer constante, ce qu'exprime l'égalité

$$\delta\int \rho\, dv = 0.$$

Or

$$\delta\int \rho\, dv = \int_U \delta\rho\, dv + \int_{U_1} \rho\, dv - \int_{U_2} \rho\, dv$$

et

$$\int_{U_1} \rho\, dv = -\mathbf{S}_{S_1} \rho[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS_1,$$

$$\int_{U_2} \rho\, dv = \mathbf{S}_{S_2} \rho[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS_2.$$

La condition précédente devient donc

$$(12\ bis)\qquad \int_E \delta\rho\, dv - \mathbf{S}_S \rho[\cos(n_i, x)\delta x + \cos(n_i, y)\delta y + \cos(n_i, z)\delta z]\, dS = 0.$$

Ainsi, pour que l'égalité (10) ait lieu, il faut et il suffit que les conditions (11), (12) et (12 *bis*) soient vérifiées; dès lors, en vertu des principes du calcul des variations, il doit exister :

1° Une fonction $\varphi(x, y, z)$, uniforme, finie et continue en tout point de l'espace E;

2° n constantes $C_1, C_2, \ldots, C_n$;

3° Une constante Γ,

telles que l'on ait *identiquement* l'égalité suivante :

$$(13)\qquad \left\{\begin{aligned} &\int_E \Big[\Big(V + \zeta + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho} + C_1\mu_1 + C_2\mu_2 + \ldots + C_n\mu_n + \Gamma\Big)\delta\rho \\ &\qquad + \Big(\rho\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1} + \rho C_1 + \varphi\Big)\delta\mu_1 + \Big(\rho\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2} + \rho C_2 + \varphi\Big)\delta\mu_2 \\ &\qquad\qquad + \ldots + \Big(\rho\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n} + \rho C_n + \varphi\Big)\delta\mu_n\Big]\, dv \\ &- \mathbf{S}_S [\rho(V + \zeta + C_1\mu_1 + C_2\mu_2 + \ldots + C_n\mu_n + \Gamma) + \Pi] \\ &\qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS = 0. \end{aligned}\right.$$

Cette égalité devant avoir lieu identiquement, on voit que *l'on doit avoir :*

1° *En tout point de la surface déformable du fluide,*

$$(14)\qquad \rho(V + \zeta + C_1\mu_1 + C_2\mu_2 + \ldots + C_n\mu_n + \Gamma) + \Pi = 0;$$

2° *En tout point du fluide,*

$$(15)\qquad V + \zeta + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho} + C_1\mu_1 + C_2\mu_2 + \ldots + C_n\mu_n + \Gamma = 0;$$

3° *En tout point du fluide,*

$$(16)\quad \left\{\begin{array}{l} \rho\left(\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}+C_1\right)+\varphi=0,\\ \rho\left(\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}+C_2\right)+\varphi=0,\\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots,\\ \rho\left(\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}+C_n\right)+\varphi=0. \end{array}\right.$$

Ces conditions, jointes aux conditions (4) et (5), représentent l'ensemble des conditions qui sont nécessaires et suffisantes pour l'équilibre du fluide.

Nous allons transformer ces équations.

L'égalité (15), différentiée et multipliée par ρ, donne l'égalité

$$(17)\quad \left\{\begin{array}{l} \rho\, dV+\rho\dfrac{\partial\zeta}{\partial\rho}d\rho+\rho\dfrac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\dfrac{\partial\zeta}{\partial\rho}\right)d\rho\\ \quad +\rho^2\left[\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_1}d\mu_1+\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_2}d\mu_2+\dots+\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_n}d\mu_n\right]\\ \quad +\rho\left[\left(\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}+C_1\right)d\mu_1+\left(\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}+C_2\right)du_2+\dots+\left(\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}+C_n\right)d\mu_n\right]=0. \end{array}\right.$$

Multiplions les deux membres de la première égalité (16) par $d\mu_1$, les deux membres de la seconde par $d\mu_2$, ..., les deux membres de la dernière par $d\mu_n$, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en observant que

$$d\mu_1+d\mu_2+\dots+d\mu_n=0.$$

Nous aurons

$$(18)\quad \rho\left[\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}+C_1\right)d\mu_1+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}+C_2\right)d\mu_2+\dots+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}+C_n\right)d\mu_n\right]=0.$$

Si l'on observe que

$$\rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}+\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}\right)=2\rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}+\rho^2\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho^2}=\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho^2\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}\right),$$

on voit qu'en vertu de l'égalité (17), l'égalité (18) pourra s'écrire

$$\rho\, dV+d\left(\rho^2\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}\right)=0,$$

ou bien, en vertu de l'égalité (4),

$$d\Pi - d\left(\rho^2 \frac{\partial \zeta}{\partial \rho}\right) = 0.$$

Cette égalité nous montre que $\left(\Pi - \rho^2 \frac{\partial \zeta}{\partial \rho}\right)$ a la même valeur en tous les points du fluide.

Cette valeur est aisée à déterminer.

L'égalité (14) a lieu en tous les points de la surface du fluide.

L'égalité (15) a lieu en tous les points du fluide et, par conséquent, en tous les points de sa surface.

Si l'on retranche membre à membre ces deux égalités l'une de l'autre, après avoir multiplié par ρ les deux membres de la seconde, on trouve que l'on doit avoir, en tous les points de la surface du fluide,

$$\Pi - \rho^2 \frac{\partial \zeta}{\partial \rho} = 0.$$

Ce résultat, joint au précédent, nous donne la proposition suivante :

En tous les points de la masse fluide, on a l'égalité

$$\Pi = \rho^2 \frac{\partial \zeta}{\partial \rho}. \tag{19}$$

Considérons maintenant les égalités (16); multiplions les deux membres de la première par μ_1, les deux membres de la seconde par μ_2, ..., les deux membres de la dernière par μ_n; ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en observant que

$$\mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n = 1,$$

et nous trouverons l'égalité

$$\left\{\begin{aligned} &\rho\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \mu_1}\mu_1 + \frac{\partial \zeta}{\partial \mu_2}\mu_2 + \ldots + \frac{\partial \zeta}{\partial \mu_n}\mu_n\right) \\ &\quad + \rho(C_1\mu_1 + C_2\mu_2 + \ldots + C_n\mu_n) + \varphi = 0. \end{aligned}\right. \tag{20}$$

D'autre part, l'égalité (15) donne

$$\rho\left(V + \zeta + \rho\frac{\partial \zeta}{\partial \rho} + \Gamma\right) + \rho(C_1\mu_1 + C_2\mu_2 + \ldots + C_n\mu_n) = 0,$$

ou, en tenant compte de l'égalité (19),

$$(21)\qquad \Pi + \rho(V + \zeta + \Gamma) + \rho(C_1\mu_1 + C_2\mu_2 + \ldots + C_n\mu_n) = 0.$$

Les égalités (20) et (21) donnent

$$(22)\qquad \Pi + \rho(V + \zeta + \Gamma) - \rho\left(\mu_1\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1} + \mu_2\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2} + \ldots + \mu_n\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\right) = \varphi.$$

En vertu de cette égalité (22), et en posant

$$(23)\qquad \left\{\begin{array}{l} C_1 + \Gamma = \gamma_1, \\ C_2 + \Gamma = \gamma_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ C_n + \Gamma = \gamma_n, \end{array}\right.$$

les égalités (16) deviendront

$$(25)\qquad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\Pi}{\rho} + (1-\mu_1)\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_1} - \mu_2\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_2} - \ldots\ldots - \mu_n\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_n} + \zeta + V - \gamma_1 = 0, \\ \dfrac{\Pi}{\rho} - \mu_1\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_1} + (1-\mu_2)\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_2} - \ldots\ldots - \mu_n\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_n} + \zeta + V + \gamma_2 = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \dfrac{\Pi}{\rho} - \mu_1\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_1} - \mu_2\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_2} - \ldots + (1-\mu_n)\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_n} + \zeta + V + \gamma_n = 0, \end{array}\right.$$

égalités dont la fonction arbitraire φ est éliminée.

Les égalités (23), jointes à l'égalité

$$\mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n = 1,$$

permettent d'écrire l'égalité (15)

$$(15\ bis)\qquad V + \zeta + \rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho} + \gamma_1\mu_1 + \gamma_2\mu_2 + \ldots + \gamma_n\mu_n = 0.$$

Mais il est aisé de voir que cette égalité (15 *bis*) est une conséquence des égalités (25) et (19). Multiplions, en effet, la première des égalités (25) par μ_1, la deuxième par μ_2, ..., la dernière par μ_n, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus; nous trouvons, en observant que $\mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n = 1$,

$$(21\ bis)\qquad \frac{\Pi}{\rho} + V + \zeta + \gamma_1\mu_1 + \gamma_2\mu_2 + \ldots + \gamma_n\mu_n = 0,$$

égalité qui, en vertu de l'égalité (19), reproduit l'égalité (15 *bis*).

Quant à l'égalité (14), elle résulte des égalités (15) et (19).

Les conditions d'équilibre d'un mélange liquide sont donc définies par les égalités (4), (5), (19) et (25); ces conditions renferment n constantes $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n$; pour déterminer ces constantes, on aura à faire usage des égalités [Chapitre I, égalités (4)]

$$\int \mu_1 \rho \, dv = M_1,$$

$$\int \mu_2 \rho \, dv = M_2,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$\int \mu_n \rho \, dv = M_n.$$

Les égalités que nous venons d'obtenir peuvent être immédiatement employées à démontrer plusieurs théorèmes importants.

L'égalité (4) nous montre que $d\Pi$ est nul en même temps que dV; en sorte que *les surfaces équipotentielles sont des surfaces d'égale pression.*

La densité ρ et l'unité sont deux facteurs intégrants de l'expression dV; ρ est donc tout l'espace occupé par le fluide, exprimable en fonction uniforme de V, en sorte que *les surfaces équipotentielles sont des surfaces d'égale densité.*

Aux divers points d'une surface équipotentielle, $\left(\frac{\Pi}{\rho} + V\right)$ a, d'après ce qui précède, une même valeur; les égalités (25) montrent alors qu'en ces divers points les variables $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ ont respectivement la même valeur; *les surfaces équipotentielles sont le lieu des points où le mélange fluide a la même composition.*

§ II. — Cas d'un mélange de deux substances.

Dans ce cas, les résultats précédents se simplifient beaucoup.

Posons [Chapitre I, égalité (21)]

$$\zeta(\mu_1, \mu_2, \rho, T) = Z(s, \rho, T).$$

L'égalité (4) gardera la forme

$$(4\ bis) \qquad \rho \, dV + d\Pi = 0.$$

L'égalité (19) deviendra

$$\Pi = \rho^2 \frac{\partial Z(s, \rho, T)}{\partial \rho}. \tag{19 bis}$$

Les égalités (25) doivent être remplacées par une égalité unique; il suffit, pour obtenir cette égalité, de remarquer que les deux égalités auxquelles se réduisent alors les égalités (25), retranchées membre à membre, donnent

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \mu_1} - \frac{\partial \zeta}{\partial \mu_2} + \gamma_1 - \gamma_2 = 0,$$

ou bien, en vertu des égalités (22) du Chapitre I,

$$(1+s)^2 \frac{\partial Z}{\partial s} = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}, \tag{26}$$

égalité qui peut encore s'écrire

$$\left[2\frac{\partial Z}{\partial s} + (1+s)\frac{\partial^2 Z}{\partial s^2}\right] ds + (1+s)\frac{\partial^2 Z}{\partial s\, \partial \rho}\, d\rho = 0. \tag{26 bis}$$

Ces divers résultats ont été déduits de l'étude de l'équilibre d'un mélange de n substances, et cette étude nécessite des calculs compliqués; nous allons nous proposer d'établir directement les conditions d'équilibre d'un mélange de deux substances.

Considérons un mélange de deux substances. Donnons-lui d'abord une modification isothermique virtuelle qui laisse invariable, pour chacun des éléments de masse qui composent ce mélange, les deux grandeurs s et T. Le potentiel thermodynamique interne

$$\mathfrak{F} = \int Z(s, \rho, T)\, dm$$

demeurera invariable, et la condition d'équilibre se réduira à

$$d\mathfrak{E}_e \leqq 0.$$

Cette condition, traitée soit par la méthode de Clairaut, soit par la méthode de Lagrange, donnera les égalités (4) et (5).

Nous considérerons ensuite une modification virtuelle renversable quelconque.

Dans cette modification, le travail externe sera encore donné

par l'égalité

$$(8)\quad \begin{cases} d\overline{\mathfrak{S}}_e = -\int_E V\,\delta\rho\,dv \\ \qquad + \mathbf{S}_S (\Pi + \rho V)[\cos(n_i, x)\delta x + \cos(n_i, y)\delta y + \cos(n_i, z)\delta z]\,dS. \end{cases}$$

La variation du potentiel thermodynamique interne sera donnée non par l'égalité (9), mais par l'égalité

$$(27)\quad \begin{cases} \delta\overline{\mathfrak{F}} = \int_E \left[\left(Z + \rho\frac{\partial Z}{\partial\rho}\right)\delta\rho + \rho\frac{\partial Z}{\partial s}\delta s\right] dv \\ \qquad - \mathbf{S}_S \rho Z[\cos(n_i, x)\delta x + \cos(n_i, y)\delta y + \cos(n_i, z)\delta z]\,dS. \end{cases}$$

En vertu des égalités (8) et (27), la condition (1) deviendra

$$(28)\quad \begin{cases} \int_E \left[\left(V + Z + \rho\frac{\partial Z}{\partial\rho}\right)\delta\rho + \rho\frac{\partial Z}{\partial s}\delta s\right] dv \\ \quad - \mathbf{S}_S \left(V + Z + \frac{\Pi}{\rho}\right)\rho[\cos(n_i, x)\delta x + \cos(n_i, y)\delta y + \cos(n_i, z)\delta z]\,dS = 0. \end{cases}$$

Cette égalité ne doit pas avoir lieu d'une manière inconditionnée :

1° La masse totale du système doit demeurer invariable, ce qui donne la condition

$$\int \rho\,dv = \text{const.}$$

ou

$$(29)\quad \int_E \delta\rho\,dv - \mathbf{S}_S \rho[\cos(n_i, x)\delta x + \cos(n_i, y)\delta y + \cos(n_i, z)\delta z]\,dS = 0;$$

2° La masse totale du corps 1 doit demeurer invariable; cette condition s'exprime par l'égalité

$$\int \mu_1 \rho\,dv = \text{const.},$$

qui peut encore s'écrire [Chapitre I, égalité (19)]

$$\int \frac{\rho}{1+s}\,dv = \text{const.},$$

ou bien

$$(30)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_E \left(\frac{1}{1+s}\delta\rho - \frac{\rho}{(1+s)^2}\delta s\right) dv \\ &\quad - \mathbf{S}_S \frac{\rho}{1+s}[\cos(n_i, x)\delta x + \cos(n_i, y)\delta y + \cos(n_i, z)\delta z]\, dS = 0. \end{aligned}\right.$$

Il est inutile d'exprimer que la masse du corps 2 demeure constante, car cela résulte des deux conditions précédentes.

L'égalité (28) devant être vérifiée moyennant les conditions (29) et (30), il doit exister deux constantes C et C′ telles que l'on ait identiquement l'égalité

$$\begin{aligned} &\int_E \left[\left(V + Z + \rho\frac{\partial Z}{\partial \rho} + C + \frac{C'}{1+s}\right)\delta\rho + \rho\left(\frac{\partial Z}{\partial s} - \frac{C'}{(1+s)^2}\right)\delta s\right] dv \\ &\quad - \mathbf{S}_S\left(V + \frac{\Pi}{\rho} + Z + C + \frac{C'}{1+s}\right) \\ &\qquad\qquad \times \rho[\cos(n_i, x)\delta x + \cos(n_i, y)\delta y + \cos(n_i, z)\delta z]\, dS = 0. \end{aligned}$$

On doit donc avoir :

1° En tout point de la surface du fluide

$$(31)\qquad \frac{\Pi}{\rho} + V + Z + C + \frac{C'}{1+s} = 0;$$

2° En tout point de la masse du fluide

$$(32)\qquad V + Z + \rho\frac{\partial Z}{\partial \rho} + C + \frac{C'}{1+s} = 0;$$

$$(33)\qquad (1+s)^2\frac{\partial Z}{\partial s} = C'.$$

Cette égalité (33) n'est autre chose que l'égalité (26), où la constante $\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}$ est maintenant nommée C′.

L'égalité (32), différentiée, donne

$$dV + \left[\frac{\partial Z}{\partial s} + \rho\frac{\partial^2 Z}{\partial s\,\partial \rho} - \frac{C'}{(1+s)^2}\right] ds + \left(2\frac{\partial Z}{\partial \rho} + \rho\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2}\right) d\rho = 0.$$

Multiplions les deux membres de cette égalité par ρ, tenons compte de l'égalité (33) et de l'égalité (4), observons enfin que l'on a

$$d\left(\rho^2\frac{\partial Z}{\partial \rho}\right) = \rho\left[\left(2\frac{\partial Z}{\partial \rho} + \rho\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2}\right) d\rho + \rho\frac{\partial^2 Z}{\partial s\,\partial \rho}\, ds\right],$$

et nous trouverons

$$d\left(\Pi - \rho^2 \frac{\partial Z}{\partial \rho}\right) = 0$$

ou

$$\Pi - \rho^2 \frac{\partial Z}{\partial \rho} = \text{const.}$$

Cette égalité a lieu dans toute la masse du fluide; mais, à la surface, on a, en vertu des égalités (31) et (32),

$$\Pi - \rho^2 \frac{\partial Z}{\partial \rho} = 0.$$

On a donc, dans toute la masse du fluide, l'égalité

$$(19\ bis) \qquad \Pi - \rho^2 \frac{\partial Z}{\partial \rho} = 0.$$

Nous avons ainsi retrouvé les conditions nécessaires et suffisantes pour l'équilibre d'un mélange de deux fluides.

§ III. — Application des formules précédentes aux mélanges de gaz parfaits.

Reprenons les lois de l'équilibre d'un mélange de n substances et appliquons-les à un mélange de gaz parfaits.

Pour un semblable mélange, nous aurons, en vertu de l'égalité (17) du Chapitre I,

$$(34) \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial \rho} = \frac{RT}{\rho}(\mu_1 \sigma_1 + \mu_2 \sigma_2 + \mu_n \sigma_n),$$

$$(35) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_1} = RT\sigma_1(1 + \log \mu_1) + \chi_1(T), \\ \dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_2} = RT\sigma_2(1 + \log \mu_2) + \chi_2(T), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \dfrac{\partial \zeta}{\partial \mu_n} = RT\sigma_n(1 + \log \mu_n) + \chi_n(T). \end{array} \right.$$

Les conditions d'équilibre du mélange seront :

1° L'égalité

$$(4) \qquad \rho\, dV + d\Pi = 0;$$

2° L'égalité (19) qui, en vertu de l'égalité (34), devient

$$\Pi = RT\rho(\mu_1\sigma_1 + \mu_2\sigma_2 + \ldots + \mu_n\sigma_n). \tag{36}$$

3° Les égalités (25) qui, en vertu de l'égalité (17) du Chapitre I et des égalités (35) deviennent

$$\left\{\begin{array}{l} RT\sigma_1 \log\mu_1 + RT[(1+\mu_1)\sigma_1 + \mu_2\sigma_2 + \ldots + \mu_n\sigma_n]\log\rho + \dfrac{\Pi}{\rho} + V + \gamma_1 = 0, \\ RT\sigma_2 \log\mu_2 + RT[\mu_1\sigma_1 + (1+\mu_2)\sigma_2 + \ldots + \mu_n\sigma_n]\log\rho + \dfrac{\Pi}{\rho} + V + \gamma_2 = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ RT\sigma_n \log\mu_n + RT[\mu_1\sigma_1 + \mu_2\sigma_2 + \ldots + (1+\mu_n)\sigma_n]\log\rho + \dfrac{\Pi}{\rho} + V + \gamma_n = 0. \end{array}\right. \tag{37}$$

En vertu de l'égalité (36), ces égalités (37) deviennent

$$\left\{\begin{array}{l} RT\sigma_1 \log\mu_1\rho + V + \gamma_1 = 0, \\ RT\sigma_2 \log\mu_2\rho + V + \gamma_2 = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ RT\sigma_n \log\mu_n\rho + V + \gamma_n = 0. \end{array}\right. \tag{38}$$

Posons

$$\rho_1 = \mu_1\rho, \qquad \rho_2 = \mu_2\rho, \qquad \ldots, \qquad \rho_n = \mu_n\rho. \tag{39}$$

Ces quantités $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ ont une signification simple; l'élément de volume dv renferme une masse $\rho\mu_1\, dv = \rho_1\, dv$ du gaz 1; ρ_1 est donc la densité qu'a le gaz 1, dans le mélange, en un point de l'élément de volume dv.

En vertu des égalités (39) et de l'identité

$$\mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n = 1,$$

on trouve

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n. \tag{40}$$

L'égalité (4) peut donc s'écrire, en vertu de l'égalité (40),

$$(\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)\, dV + d\Pi = 0. \tag{41}$$

L'égalité (36) peut s'écrire, en vertu des égalités (39),

$$\Pi = RT(\rho_1\sigma_1 + \rho_2\sigma_2 + \ldots + \rho_n\sigma_n). \tag{42}$$

Les égalités (38) deviennent, en vertu des égalités (39),

$$(43)\qquad \begin{cases} RT\sigma_1 \log\rho_1 + V + \gamma_1 = 0, \\ RT\sigma_2 \log\rho_2 + V + \gamma_2 = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ RT\sigma_n \log\rho_n + V + \gamma_n = 0. \end{cases}$$

Les densités $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ seront déterminées respectivement par la première, la deuxième, ..., la $n^{\text{ième}}$ égalité (43), pourvu que l'on joigne à chacune de ces égalités celle des égalités

$$(44)\qquad \begin{cases} \int \rho_1\, dv = M_1, \\ \int \rho_2\, dv = M_2, \\ \dots\dots\dots\dots, \\ \int \rho_n\, dv = M_n \end{cases}$$

qui lui correspond; la pression Π sera déterminée ensuite par l'égalité (42). L'égalité (41) résultant ici des égalités (42) et (43), il sera inutile d'en faire usage.

Or imaginons que la masse M_1 du gaz 1 soit répandue seule dans le volume occupé par le mélange précédent, ses divers éléments de masse étant encore soumis à la force extérieure dont V est la fonction potentielle. Sa densité serait déterminée par les équations

$$\begin{cases} RT\sigma_1 \log\rho_1 + V + \gamma_1 = 0, \\ \int \rho_1\, dv = M_1. \end{cases}$$

La pression serait donnée par l'égalité

$$\Pi_1 = RT\rho_1\sigma_1.$$

Les gaz 2, ..., n donnent lieu à des remarques analogues. Ces remarques conduisent au théorème suivant :

Des masses $M_1, M_2, \dots, M_n$ *de gaz parfaits* 1, 2, ..., n *sont distribuées dans un certain volume sous l'action de forces extérieures qui admettent une fonction potentielle* V. *Chacune de ces masses se distribue comme si elle occupait seule le même*

volume sous l'action de forces admettant la même fonction potentielle. La pression en un point du mélange est égale à la somme des pressions au même point de chacun des gaz mélangés, isolément considéré.

Soient $P_1, P_2, \ldots, P_n$ les valeurs de $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$, en un point, arbitrairement choisi, où la fonction potentielle a la valeur U. Les équations (43) donneront

$$(45)\qquad \left\{\begin{array}{l} \rho_1 = P_1 e^{\frac{U-V}{RT\sigma_1}}, \\ \rho_2 = P_2 e^{\frac{U-V}{RT\sigma_2}}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \rho_n = P_n e^{\frac{U-V}{RT\sigma_n}}, \end{array}\right.$$

tandis que l'égalité (42) deviendra

$$(46)\qquad \Pi = RT\left(P_1 e^{\frac{U-V}{RT\sigma_1}} + P_2 e^{\frac{U-V}{RT\sigma_2}} + \ldots + P_n e^{\frac{U-V}{RT\sigma_n}}\right).$$

Ces formules (45) et (46) permettent de déterminer la densité et la composition de l'atmosphère à diverses hauteurs.

Ces formules sont admises depuis longtemps; nous les avons ici déduites de la définition, donnée par M. J. Willard Gibbs, d'un mélange de gaz parfaits; souvent, au contraire, elles ont été prises comme hypothèses fondamentales propres à établir les propriétés d'un mélange de gaz parfaits [1].

§ IV. — Autre solution du problème de l'équilibre d'un mélange de fluides.

Lorsque, dans un Chapitre ultérieur, nous chercherons à établir les équations du mouvement d'un système formé de plusieurs fluides mélangés, il nous sera nécessaire de faire usage non pas

---

[1] Lord RAYLEIGH, *On the work that may be gained during the mixing of gases* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. XLIX, p. 311; 1875). — CARL NEUMANN, *Bemerkungen zur mechanischen Theorie der Wärme*, § 15 : *Ueber die Vertheilung eines Gasgemenges unter dem Einflus der Schwere oder ähnlicher Kräfte* (*Berichte der math.-phys. Classe der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig*, p. 126; 1891).

des variables

$$\mu_1, \quad \mu_2, \quad \ldots, \quad \mu_n, \quad \rho,$$

mais des variables

$$\rho_1, \quad \rho_2, \quad \ldots, \quad \rho_n$$

que nous avons introduites au § V du Chapitre I; nous allons dès maintenant nous proposer d'étudier le problème de l'équilibre d'un mélange de fluides en adoptant ce système de variables indépendantes; ce système de variables nous permettra d'ailleurs de donner plus de généralité à nos hypothèses sur les forces extérieures.

Soient donc $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ les densités partielles que les n fluides mélangés ont au point (x, y, z), densités dont la somme reproduit ρ.

Au point (x, y, z) se trouve un point matériel de chacun des n fluides mélangés; dans une modification virtuelle du système, chacun de ces n points éprouve un déplacement virtuel, et ces n déplacements virtuels ne sont pas forcément identiques entre eux. Désignons ces n déplacements virtuels par

$$(\delta_1 x, \delta_1 y, \delta_1 z), \quad (\delta_2 x, \delta_2 y, \delta_2 z), \quad \ldots, \quad (\delta_n x, \delta_n y, \delta_n z).$$

Ces déplacements seront assujettis à une seule condition; la surface qui est, avant le déplacement, la limite du mélange, se déforme dans la modification virtuelle, mais l'ensemble des n fluides continue à être limité par une surface unique; aucune portion d'aucun de ces n fluides ne cesse d'être mélangée avec chacun des $(n-1)$ autres fluides; cette condition exige qu'en tout point de la surface limite les n quantités

$$\begin{gathered}
\cos(n_i, x)\,\delta_1 x + \cos(n_i, y)\,\delta_1 y + \cos(n_i, z)\,\delta_1 z, \\
\cos(n_i, x)\,\delta_2 x + \cos(n_i, y)\,\delta_2 y + \cos(n_i, z)\,\delta_2 z, \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\
\cos(n_i, x)\,\delta_n x + \cos(n_i, y)\,\delta_n y + \cos(n_i, z)\,\delta_n z
\end{gathered}$$

aient une même valeur que nous désignerons par

$$\cos(n_i, x)\,\delta y + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z.$$

Nous admettrons que le travail virtuel des forces extérieures

ait pour expression

$$(47)\quad \left\{\begin{aligned} d\mathfrak{T}_e = & \int P\,[\cos(P,x)\,\delta x + \cos(P,y)\,\delta y + \cos(P,z)\,\delta z]\,dS \\ & + \int \rho_1 (X_1\,\delta_1 x + Y_1\,\delta_1 y + Z_1\,\delta_1 z)\,dv \\ & + \int \rho_2 (X_2\,\delta_2 x + Y_2\,\delta_2 y + Z_2\,\delta_2 z)\,dv \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & + \int \rho_n (X_n\,\delta_n x + Y_n\,\delta_n y + Z_n\,\delta_n z)\,dv. \end{aligned}\right.$$

Nous retrouverions le cas traité au § I si nous supposions que l'on ait

$$(48)\quad \left\{\begin{aligned} X_1 = X_2 = \ldots = X_n &= -\frac{\partial V}{\partial x}, \\ Y_1 = Y_2 = \ldots = Y_n &= -\frac{\partial V}{\partial y}, \\ Z_1 = Z_2 = \ldots = Z_n &= -\frac{\partial V}{\partial z}. \end{aligned}\right.$$

Ici, nous ne ferons pas cette hypothèse; nous supposerons seulement que les $3n$ quantités

$$\begin{matrix} X_1, & X_2, & \ldots, & X_n, \\ Y_1, & Y_2, & \ldots, & Y_n, \\ Z_1, & Z_2, & \ldots, & Z_n \end{matrix}$$

sont des fonctions déterminées de x, y, z.

Nous commencerons par considérer une modification virtuelle où chaque élément de volume se déplace en gardant sa densité et sa composition, et par exprimer que, pour une telle modification virtuelle, on doit avoir

$$d\mathfrak{T}_e \leqq 0.$$

Cette condition, traitée soit par la méthode de Clairaut, soit par la méthode de Lagrange, nous conduira aux propositions suivantes :

Il doit exister une fonction $\Pi(x, y, z)$, *qui est uniforme,*

finie et continue; qui, en outre, n'est jamais négative, dans l'espace occupé par le fluide; qui, enfin, est telle que l'on ait :

1° *En tout point de la surface du fluide,*

$$(49)\qquad \begin{cases} P\cos(P, x) = \Pi\cos(n_i, x), \\ P\cos(P, y) = \Pi\cos(n_i, y), \\ P\cos(P, z) = \Pi\cos(n_i, z); \end{cases}$$

2° *En tout point du fluide,*

$$(50)\qquad \begin{cases} \rho_1 X_1 + \rho_2 X_2 + \ldots + \rho_n X_n = \dfrac{\partial\Pi}{\partial x}, \\ \rho_1 Y_1 + \rho_2 Y_2 + \ldots + \rho_n Y_n = \dfrac{\partial\Pi}{\partial y}, \\ \rho_1 Z_1 + \rho_2 Z_2 + \ldots + \rho_n Z_n = \dfrac{\partial\Pi}{\partial z}. \end{cases}$$

Nous considérerons ensuite la modification virtuelle la plus générale et nous exprimerons que, pour une telle modification, on a

$$(51)\qquad d\mathfrak{T}_e - \delta\mathfrak{F} = 0.$$

Proposons-nous de former l'expression de $\delta\mathfrak{F}$.

En vertu de l'égalité (13) du Chapitre I, nous aurons

$$\mathfrak{F} = \int(\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)\,\xi\,dv.$$

En raisonnant comme au § I, nous trouverons

$$(52)\qquad \begin{cases} \delta\mathfrak{F} = \displaystyle\int \delta[(\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)\,\xi]\,dv \\ \qquad - \displaystyle\mathop{\mathrm{S}}(\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)\,\xi\,[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS. \end{cases}$$

Nous avons évidemment

$$(53)\quad \delta[(\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)\xi] = \left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta\rho_1 + \left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\right)\delta\rho_2 + \ldots + \left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)\delta\rho_n,$$

et, d'autre part, des formules bien connues nous donnent

$$(54)\quad \left\{\begin{aligned}
\delta\rho_1 &= -\left[\frac{\partial\rho_1}{\partial x}\delta_1 x + \frac{\partial\rho_1}{\partial y}\delta_1 y + \frac{\partial\rho_1}{\partial z}\delta_1 z + \rho_1\left(\frac{\partial\delta_1 x}{\partial x} + \frac{\partial\delta_1 y}{\partial y} + \frac{\partial\delta_1 z}{\partial z}\right)\right].\\
\delta\rho_2 &= -\left[\frac{\partial\rho_2}{\partial x}\delta_2 x + \frac{\partial\rho_2}{\partial y}\delta_2 y + \frac{\partial\rho_2}{\partial z}\delta_2 z + \rho_2\left(\frac{\partial\delta_2 x}{\partial x} + \frac{\partial\delta_2 y}{\partial y} + \frac{\partial\delta_2 z}{\partial z}\right)\right],\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\delta\rho_n &= -\left[\frac{\partial\rho_n}{\partial x}\delta_n x + \frac{\partial\rho_n}{\partial y}\delta_n y + \frac{\partial\rho_n}{\partial z}\delta_n z + \rho_n\left(\frac{\partial\delta_n x}{\partial x} + \frac{\partial\delta_n y}{\partial y} + \frac{\partial\delta_n z}{\partial z}\right)\right].
\end{aligned}\right.$$

La première des égalités (54) nous permet d'écrire

$$\int\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta\rho_1\,dv = -\int\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\left[\frac{\partial(\rho_1\delta_1 x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_1\delta_1 y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho_1\delta_1 z)}{\partial z}\right].$$

Une intégration par parties et l'égalité

$$\begin{aligned}
&\cos(n_i, x)\,\delta_1 x + \cos(n_i, y)\,\delta_1 y + \cos(n_i, z)\,\delta_1 z\\
&= \cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z
\end{aligned}$$

transforment l'égalité précédente en

$$\begin{aligned}
&\int\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta\rho_1\,dv\\
&= \int\rho_1\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta_1 x + \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta_1 y + \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta_1 z\right]dv\\
&\quad + \mathbf{S}\,\rho_1\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS.
\end{aligned}$$

Des démonstrations analogues permettent d'écrire

$$(55)\quad \left\{\begin{aligned}
&\int\left[\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta\rho_1 + \left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\right)\delta\rho_2 + \ldots + \left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)\delta\rho_n\right]dv\\
&= \int\rho_1\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta_1 x + \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta_1 y + \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta_1 z\right]dv\\
&+ \int\rho_2\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\right)\delta_2 x + \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\right)\delta_2 y + \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\right)\delta_2 z\right]dv\\
&+ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&+ \int\rho_n\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)\delta_n x + \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)\delta_n y + \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)\delta_n z\right]dv\\
&+ \mathbf{S}\,\rho\left(\xi + \rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1} + \rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2} + \ldots + \rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)\\
&\quad\times[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS.
\end{aligned}\right.$$

Les égalités (47), (49), (51), (52), (53) et (55) donnent l'égalité suivante :

$$
(56)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\int \rho_1 \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1}\right) - X_1 \right] \delta_1 x + \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1}\right) - Y_1 \right] \delta_1 y \right. \\
&\qquad\qquad \left. + \left[\frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1}\right) - Z_1 \right] \delta_1 z \right\} dv \\
&+ \int \rho_2 \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2}\right) - X_2 \right] \delta_2 x + \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2}\right) - Y_2 \right] \delta_2 y \right. \\
&\qquad\qquad \left. + \left[\frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2}\right) - Z_2 \right] \delta_2 z \right\} dv \\
&+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&+ \int \rho_n \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n}\right) - X_n \right] \delta_n x + \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n}\right) - Y_n \right] \delta_n y \right. \\
&\qquad\qquad \left. + \left[\frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n}\right) - Z_n \right] \delta_n z \right\} dv \\
&+ \mathbf{S}\, \rho \left(\rho_1 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2} + \ldots + \rho_n \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n} - \Pi \right) \\
&\qquad \times \left[\cos(n_i, x)\, \delta x + \cos(n_i, y)\, \delta y + \cos(n_i, z)\, \delta z \right] dS = 0.
\end{aligned}
\right.
$$

Or les quantités

$$
\begin{array}{lll}
\delta_1 x, & \delta_1 y, & \delta_1 z, \\
\delta_2 x, & \delta_2 y, & \delta_2 z, \\
\ldots\ldots\ldots\ldots, & & \\
\delta_n x, & \delta_n y, & \delta_n z
\end{array}
$$

ont des valeurs arbitraires en tout point du fluide; la quantité

$$\cos(n_i, x)\, \delta x + \cos(n_i, y)\, \delta y + \cos(n_i, z)\, \delta z$$

a une valeur arbitraire en tout point de la surface du fluide. Dès lors, d'après l'égalité (56), *il faut que l'on ait :*

1° *En tout point de la masse fluide,*

$$
(57)\quad \left\{
\begin{array}{lll}
\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1}\right) = X_1, & \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1}\right) = Y_1, & \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1}\right) = Z_1, \\
\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2}\right) = X_2, & \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2}\right) = Y_2, & \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2}\right) = Z_2, \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n}\right) = X_n, & \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n}\right) = Y_n, & \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n}\right) = Z_n;
\end{array}
\right.
$$

2° *En tout point de la surface du fluide,*

$$(58)\qquad \rho\left(\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}+\rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}+\ldots+\rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)=\Pi.$$

Dans ces équations, on doit se souvenir que

$$\rho=\rho_1+\rho_2+\ldots+\rho_n.$$

Les trois premières équations (16) donnent

$$\rho_1\,d\left(\xi+\rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)=\rho_1(X_1\,dx+Y_1\,dy+Z_1\,dz)$$

ou

$$\rho_1\,d\xi+d\left(\rho\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)-\rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\,d\rho_1=\rho_1(X_1\,dx+Y_1\,dy+Z_1\,dz).$$

On a de même

$$\rho_2\,d\xi+d\left(\rho\rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\right)-\rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\,d\rho_2=\rho_2(X_2\,dx+Y_2\,dy+Z_2\,dz),$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\rho_n\,d\xi+d\left(\rho\rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)-\rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\,d\rho_n=\rho_n(X_n\,dx+Y_n\,dy+Z_n\,dz).$$

Ajoutons membre à membre ces égalités, en tenant compte de l'égalité (50), et nous trouvons que l'on doit avoir, en tout point à l'intérieur du fluide,

$$\rho\,d\xi-\rho\left(\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\,d\rho_1+\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\,d\rho_2+\ldots+\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\,d\rho_n\right)$$
$$-d\left[\rho\left(\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}+\rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}+\ldots+\rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)\right]=d\Pi.$$

Mais on a

$$d\xi=\left(\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\,d\rho_1+\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\,d\rho_2+\ldots+\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)d\rho_n.$$

On a donc, en tout point intérieur au fluide,

$$d\left[\rho\left(\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}+\rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}+\ldots+\rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)-\Pi\right]=0.$$

Si l'on observe, en outre, que l'égalité (58) est vérifiée en tout point de la surface du fluide, on voit que *l'égalité* (58) *doit être vérifiée en tout point du fluide ou de la surface qui le limite.*

Les équations (57) ne peuvent être vérifiées si l'on n'a

$$(59)\qquad X_i = -\frac{\partial V_i}{\partial x},\qquad Y_i = -\frac{\partial V_i}{\partial y},\qquad Z_i = -\frac{\partial V_i}{\partial z}.$$

Moyennant ces égalités, les équations (57) s'intègrent immédiatement; on voit alors que les conditions qui doivent être vérifiées en tous les points d'un mélange fluide en équilibre sont les suivantes

$$(50\ bis)\qquad \rho_1\, dV_1 + \rho_2\, dV_2 + \ldots + \rho_n\, dV_n + d\Pi = 0,$$

$$(58\ bis)\qquad (\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)\left(\rho_1 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2} + \ldots + \rho_n \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n}\right) - \Pi = 0,$$

$$(57\ bis)\qquad \left\{\begin{array}{l} \xi + (\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)\dfrac{\partial \xi}{\partial \rho_1} + V_1 + \gamma_1 = 0, \\ \xi + (\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)\dfrac{\partial \xi}{\partial \rho_2} + V_2 + \gamma_2 = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \xi + (\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)\dfrac{\partial \xi}{\partial \rho_n} + V_n + \gamma_n = 0, \end{array}\right.$$

$\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n$ étant n constantes.

Si l'on suppose que l'on ait

$$V_1 = V_2 = \ldots = V_n = V,$$

et si l'on tient compte des égalités (27) et (28) du Chapitre I, on retrouve les conditions d'équilibre (4), (19) et (25).

En général, dans un mélange fluide soumis à des forces extérieures telles que celles que nous venons de considérer, les surfaces d'égale pression ne sont plus surfaces d'égale densité ni surfaces d'égale composition; il y a toutefois une exception : elle se présente dans le cas où les forces (X_i, Y_i, Z_i) admettent toutes les mêmes surfaces de niveau; où, en d'autres termes, les fonctions $V_1, V_2, \ldots, V_n$ sont toutes des fonctions d'une même fonction U de x, y, z :

$$(60)\qquad V_1 = G_1(U),\qquad V_2 = G_2(U),\qquad \ldots,\qquad V_n = G_n(U).$$

Dans ce cas, les surfaces

$$U = \text{const.}$$

sont non seulement caractérisées par ce fait qu'elles sont surfaces équipotentielles pour toutes les forces extérieures qui agissent sur les diverses parties du fluide, mais encore elles sont surfaces d'égale pression, et aussi surfaces d'égales densités partielles des divers fluides, c'est-à-dire d'égale densité et d'égale composition pour le mélange.

CHAPITRE III.

LE POTENTIEL THERMODYNAMIQUE SOUS PRESSION CONSTANTE.

§ I. — Cas où les forces extérieures se réduisent aux pressions extérieures.

Nous allons examiner, dans le présent Chapitre, un cas particulier du problème traité au Chapitre précédent. Imaginons que les forces appliquées à un mélange fluide se réduisent aux pressions extérieures appliquées aux divers points de la surface de ce mélange; la fonction potentielle V aura, dans toute l'étendue du mélange, une valeur constante que nous pouvons prendre égale à zéro.

L'égalité (4) du Chapitre II se réduit alors à

$$d\Pi = 0,$$

et nous apprend que *la pression doit avoir la même valeur en tout point pris à l'intérieur du mélange ou à sa surface.*

Les égalités (19) et (25) du Chapitre II deviennent alors $(n+1)$ égalités entre les $(n+1)$ inconnues ρ, μ_1, μ_2, ..., μ_n et les $(n+1)$ constantes Π, γ_1, γ_2, ..., γ_n; elles nous donnent des égalités de la forme

$$\rho = \text{const.}, \qquad \mu_1 = \text{const.}, \qquad \mu_2 = \text{const.}, \qquad \ldots, \qquad \mu_n = \text{const.},$$

et nous apprennent que *le mélange a, en tout point, même densité et même composition.*

La composition de ce mélange homogène est immédiatement

donnée par les égalités

$$(1)\qquad \begin{cases} M_1 = \mu_1(M_1 + M_2 + \ldots + M_n), \\ M_2 = \mu_2(M_1 + M_2 + \ldots + M_n), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ M_n = \mu_n(M_1 + M_2 + \ldots + M_n). \end{cases}$$

$\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ étant ainsi déterminés, la densité ρ est donnée en fonction de la pression Π par l'égalité (19) du Chapitre II

$$(2)\qquad \rho^2 \frac{\partial \zeta(\rho, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n)}{\partial \rho} = \Pi.$$

Cette équation est l'*équation de compressibilité* d'une dissolution de composition $(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n)$.

§ II. — Potentiel thermodynamique sous la pression constante Π.

Considérons le système soumis à la pression normale, uniforme et constante Π; il admettra un potentiel thermodynamique total

$$(3)\qquad \begin{cases} \mathfrak{H} = \int \zeta\rho\, dv + \Pi \int dv \\ \quad = \left(\zeta + \dfrac{\Pi}{\rho}\right)(M_1 + M_2 + \ldots + M_n). \end{cases}$$

Les équations (1) et (2) du présent Chapitre permettant d'évaluer $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ et ρ en fonction de $M_1, M_2, \ldots, M_n$ et Π, $\mathfrak{H}$ pourra s'exprimer en fonction de ces dernières variables

$$(4)\qquad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}(M_1, M_2, \ldots, M_n, \Pi).$$

ζ et ρ ne dépendent de $M_1, M_2, \ldots, M_n$ que par $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$; $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ sont, d'après les égalités (1), des fonctions homogènes et du degré zéro de $M_1, M_2, \ldots, M_n$; donc, d'après l'égalité (2), $\mathfrak{H}$ *est une fonction homogène et du premier degré des variables* $M_1, M_2, \ldots, M_n$.

Si donc on pose

$$(5)\qquad F_1 = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial M_1}, \qquad F_2 = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial M_2}, \qquad \ldots, \qquad F_n = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial M_n},$$

on aura

$$(6)\qquad M_1 F_1 + M_2 F_2 + \ldots + M_n F_n = \mathfrak{H}.$$

En outre, les fonctions $F_1, F_2, \ldots, F_n$ seront des fonctions homogènes et du degré zéro de $M_1, M_2, \ldots, M_n$, en sorte que l'on aura

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} M_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2 \dfrac{\partial F_1}{\partial M_2} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_1}{\partial M_n} = 0, \\ M_1 \dfrac{\partial F_2}{\partial M_1} + M_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial M_2} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_2}{\partial M_n} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ M_1 \dfrac{\partial F_n}{\partial M_1} + M_2 \dfrac{\partial F_n}{\partial M_2} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_n}{\partial M_n} = 0. \end{array}\right.$$

En vertu des identités

$$\frac{\partial F_i}{\partial M_j} = \frac{\partial F_j}{\partial M_i},$$

qui résultent des définitions (5) des fonctions F_i, F_j, les égalités (7) peuvent encore s'écrire

$$(8)\quad \left\{\begin{array}{l} M_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial M_1} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_n}{\partial M_1} = 0, \\ M_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial M_2} + M_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial M_2} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_n}{\partial M_2} = 0. \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ M_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial M_n} + M_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial M_n} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_n}{\partial M_n} = 0. \end{array}\right.$$

Ces égalités ont de fréquentes applications.

Cherchons de quelle manière les fonctions $F_1, F_2, \ldots, F_n$ sont reliées à la fonction ζ.

L'égalité (3), jointe à l'égalité (2), permet d'écrire

$$\beta = (M_1 + M_2 + \ldots + M_n) \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho}.$$

De là, nous déduisons

$$(9)\quad \left\{\begin{array}{l} F_1 = \dfrac{\partial\beta}{\partial M_1} = \dfrac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho} \\ \qquad + (M_1 + M_2 + \ldots + M_n) \dfrac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho^2} \left(\dfrac{\partial\rho}{\partial\mu_1} \dfrac{\partial\mu_1}{\partial M_1} + \dfrac{\partial\rho}{\partial\mu_2} \dfrac{\partial\mu_2}{\partial M_1} + \ldots + \dfrac{\partial\rho}{\partial\mu_n} \dfrac{\partial\mu_n}{\partial M_1} \right) \\ \qquad + (M_1 + M_2 + \ldots + M_n) \left[\dfrac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho\,\partial\mu_1} \dfrac{\partial\mu_1}{\partial M_1} + \dfrac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho\,\partial\mu_2} \dfrac{\partial\mu_2}{\partial M_1} + \ldots + \dfrac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho\,\partial\mu_n} \dfrac{\partial\mu_n}{\partial M_1} \right]. \end{array}\right.$$

Mais les égalités (1) donnent

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\mu_1}{\partial M_1} &= \frac{1}{(M_1+M_2+\ldots+M_n)}\left(1-\frac{M_1}{M_1+M_2+\ldots+M_n}\right),\\
\frac{\partial\mu_2}{\partial M_1} &= -\frac{M_2}{(M_1+M_2+\ldots+M_n)^2},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
\frac{\partial\mu_n}{\partial M_1} &= -\frac{M_n}{(M_1+M_2+\ldots+M_n)^2},
\end{aligned}$$

ou encore

$$(10)\qquad \left\{\begin{aligned}
(M_1+M_2+\ldots+M_n)\frac{\partial\mu_1}{\partial M_1} &= 1-\mu_1,\\
(M_1+M_2+\ldots+M_n)\frac{\partial\mu_2}{\partial M_1} &= -\mu_2,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
(M_1+M_2+\ldots+M_n)\frac{\partial\mu_n}{\partial M_1} &= -\mu_n.
\end{aligned}\right.$$

D'autre part, l'égalité (2) donne

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho^2\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}\right)\left(\frac{\partial\rho}{\partial\mu_1}\frac{\partial\mu_1}{\partial M_1}+\frac{\partial\rho}{\partial\mu_2}\frac{\partial\mu_2}{\partial M_1}+\ldots+\frac{\partial\rho}{\partial\mu_n}\frac{\partial\mu_n}{\partial M_1}\right)\\
&\quad+\rho^2\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_1}\frac{\partial\mu_1}{\partial M_1}+\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_2}\frac{\partial\mu_2}{\partial M_1}+\ldots+\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_n}\frac{\partial\mu_n}{\partial M_1}\right)=0,
\end{aligned}$$

égalité qui transforme l'égalité (9) en

$$F_1=\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho}+(M_1+M_2+\ldots+M_n)\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}\frac{\partial\mu_1}{\partial M_1}+\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}\frac{\partial\mu_2}{\partial M_1}+\ldots+\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\frac{\partial\mu_n}{\partial M_1}\right),$$

ce qui, en vertu des égalités (10), devient la première des égalités

$$(11)\qquad \left\{\begin{aligned}
F_1 &= \zeta+\rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}+(1-\mu_1)\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}-\mu_2\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}-\ldots-\mu_n\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n},\\
F_2 &= \zeta+\rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}-\mu_1\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}+(1-\mu_2)\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}-\ldots-\mu_n\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
F_n &= \zeta+\rho\frac{\partial\zeta}{\partial\rho}-\mu_1\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}-\mu_1\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}-\ldots+(1-\mu_n)\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}.
\end{aligned}\right.$$

Les autres s'obtiennent de même.

Ces égalités nous montrent que les fonctions F_1, F_2, ..., F_n

peuvent s'exprimer en fonction de ρ, μ_1, μ_2, ..., μ_n; ce sont donc bien des fonctions homogènes et du degré zéro de M_1, M_2, ..., M_n.

En vertu des égalités (27 *bis*) du Chapitre I, les égalités (11) peuvent encore s'écrire

$$(12)\qquad \left\{\begin{aligned} F_1 &= \xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1},\\ F_2 &= \xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2},\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots,\\ F_n &= \xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n},\end{aligned}\right.$$

ce qui donne immédiatement l'expression des fonctions F_1, F_2, ..., F_n en fonction des variables ρ_1, ρ_2, ..., ρ_n, T.

Considérons le cas d'un mélange homogène de *deux substances*.

Les égalités (11), jointes aux égalités (19), (21) et (22) du Chapitre I, donneront

$$(13)\qquad \left\{\begin{aligned} F_1 &= Z(s,\rho,T) + \rho\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial\rho} + 2s(1+s)\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial s},\\ F_2 &= Z(s,\rho,T) + \rho\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial\rho} + 2(1+s)\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial s}.\end{aligned}\right.$$

Ces égalités, jointes à l'égalité (19 *bis*) du Chapitre II, permettent d'exprimer F_1 et F_2 en fonction de s, de Π et de T. Elles donneront

$$(14)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial s} &= \frac{\partial}{\partial\rho}\left[Z(s,\rho,T) + \rho\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial\rho} - 2s(1+s)\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial s}\right]\frac{\partial\rho}{\partial s}\\ &\quad + \frac{\partial}{\partial s}\left[Z(s,\rho,T) + \rho\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial\rho} - 2s(1+s)\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial s}\right],\\ \frac{\partial F_2}{\partial s} &= \frac{\partial}{\partial\rho}\left[Z(s,\rho,T) + \rho\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial\rho} + 2(1+s)\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial s}\right]\frac{\partial\rho}{\partial s}\\ &\quad + \frac{\partial}{\partial s}\left[Z(s,\rho,T) + \rho\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial\rho} + 2(1+s)\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial s}\right].\end{aligned}\right.$$

Les égalités (13) et (14) donnent

$$(15)\qquad F_1 + sF_2 = (1+s)\left[Z(s,\rho,T) + \rho\frac{\partial Z(s,\rho,T)}{\partial\rho}\right],$$

$$(16)\qquad \frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s} + s\frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial s} = 0.$$

L'égalité (15) est une autre forme, propre aux mélanges de deux substances, de l'égalité (6); l'égalité (16) est une autre forme des égalités (7) et (8); cette égalité (16) a de nombreuses applications.

§ VI. — Nouvelle forme des conditions d'équilibre.

Nous avons introduit les fonctions $F_1, F_2, \ldots, F_n$ par la considération d'un mélange homogène; mais nous pouvons former la valeur de la fonction F_i en tout point (x, y, z) d'un mélange hétérogène; elle y sera définie par l'une des égalités (11). Si l'on formait un mélange homogène qui ait même composition que le mélange considéré au point (x, y, z), et qui soit en équilibre sous une pression normale et uniforme Π égale à la pression au point (x, y, z) du mélange considéré, ce mélange homogène aurait, sous la pression constante Π, un potentiel thermodynamique $\mathfrak{H}$; de plus, on aurait l'égalité

$$\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial M_i} = F_i(x, y, z).$$

L'introduction de ces fonctions $F_i(x, y, z)$ permet de donner une nouvelle forme aux conditions d'équilibre (25) du Chapitre II. Si l'on observe, en effet, que l'on a, en vertu de l'égalité (19) du même Chapitre,

$$\frac{\Pi}{\rho} = \rho \frac{\partial \zeta}{\partial \rho},$$

les égalités (11) permettront de remplacer les égalités (25) du Chapitre II par les égalités

$$(17) \qquad \left\{ \begin{array}{l} V + F_1 + \gamma_1 = 0, \\ V + F_2 + \gamma_2 = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ V + F_n + \gamma_n = 0. \end{array} \right.$$

C'est sous cette forme que les a obtenues M. J. Willard Gibbs [1].

---

[1] J.-W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances. The conditions of equilibrium for heterogeneous masses under the influence of gravity*, égalités (234) (*Transactions of Academy of Connecticut*, t. III, p. 205; février 1876).

Dans ces égalités, les fonctions $F_1, F_2, \ldots, F_n$ jouent un rôle tout à fait analogue à la fonction potentielle V des forces extérieures; cette analogie justifie le nom de *fonction potentielle du corps i au sein du mélange* que M. Gibbs donne à la fonction F_i.

Cette analogie est encore plus frappante si, au moyen des égalités (12) du présent Chapitre, on transforme les égalités (57) du Chapitre précédent, qui deviennent

$$(18) \qquad \frac{\partial F_i}{\partial x} = X_i, \qquad \frac{\partial F_i}{\partial y} = Y_i, \qquad \frac{\partial F_i}{\partial z} = Z_i.$$

CHAPITRE IV.

STABILITÉ DE L'ÉQUILIBRE D'UN MÉLANGE FLUIDE.

§ I. — Variation seconde du potentiel thermodynamique d'un mélange fluide à surface libre.

Le potentiel thermodynamique interne d'un mélange fluide a pour expression

$$\mathcal{F} = \int \rho\, \zeta(\rho, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n)\, dv,$$

l'intégration s'étendant au volume entier du mélange. Les forces extérieures appliquées à ce mélange se partagent en deux catégories. La première catégorie se compose des forces appliquées aux différentes masses élémentaires du système; les forces de cette catégorie admettent un potentiel

$$\Omega_1 = \int V \rho\, dv.$$

La seconde catégorie se compose des pressions appliquées à la partie déformable de la surface du mélange; ces forces n'admettent pas, en général, de potentiel; elles n'en admettent que dans le cas particulier où la pression a la même valeur en tous les points de la surface déformable du fluide et où cette valeur demeure invariable dans toutes les modifications du système. Si

nous désignons par P_0 cette valeur uniforme et constante, le potentiel de la pression extérieure a pour valeur

$$\Omega_2 = P_0 \int dv.$$

Dans ce cas, que nous nommerons le *cas des fluides à surface libre,* le système fluide admet un potentiel thermodynamique total

$$(1) \qquad \Phi = \mathcal{F} + \Omega_1 + \Omega_2 = \int (P_0 + \rho V + \rho\zeta)\, dv.$$

Nous allons chercher l'expression générale de la variation seconde de ce potentiel.

La variation première de ce potentiel, obtenue par les méthodes que nous avons indiquées au § I du Chapitre précédent, a pour valeur

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta\Phi = \int \left\{ \left[V + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho} \right] \delta\rho + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta\mu_n \right\} dv \\ - \mathbf{S} (P_0 + \rho V + \rho\zeta)[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS. \end{aligned} \right.$$

Pour calculer $\delta^2\Phi$, nous allons calculer successivement la variation de chacun des deux termes dont la différence forme $\delta\Phi$.

Nous aurons, en premier lieu,

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} & \delta \int \left\{ \left[V + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho} \right] \delta\rho + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta\mu_n \right\} dv \\ & = \int \left\{ \left[V + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho} \right] \delta^2\rho + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta^2\mu_1 + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta^2\mu_2 + \ldots + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta^2\mu_n \right\} dv \\ & \quad + \int \left\{ \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho^2}(\delta\rho)^2 + 2\,\delta\rho \left[\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1\,\partial\rho}\delta\mu_1 + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2\,\partial\rho}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n\,\partial\rho}\delta\mu_n \right] \right. \\ & \qquad \left. + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}(\delta\mu_1)^2 + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}(\delta\mu_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}(\delta\mu_n)^2 + 2\sum_{ij} \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}\delta\mu_i\,\delta\mu_j \right\} dv \\ & \quad - \mathbf{S} \left\{ \left[V + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho} \right] \delta\rho + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta\mu_n \right\} \\ & \qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS. \end{aligned} \right.$$

Nous aurons, en second lieu,

$$
(4)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\delta \int (P_0 + \rho V + \rho\zeta)[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS \\
&= \int \rho\left(\frac{\partial V}{\partial x}\delta x + \frac{\partial V}{\partial y}\delta y + \frac{\partial V}{\partial z}\delta z\right)[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS \\
&\quad + \int \left\{\left[V + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho}\right]\delta\rho + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta\mu_n\right\} \\
&\qquad\qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS \\
&\quad + \int (P_0 + \rho V + \rho\zeta)\,\delta\left\{[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS\right\}.
\end{aligned}
\right.
$$

Les égalités (2), (3), (4) nous donnent

$$
(5)\quad \left\{
\begin{aligned}
\delta^2\Phi = &\int \left[\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho^2}\delta\rho^2\right. \\
&\quad + 2\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho\,\partial\mu_1}\delta\rho\,\delta\mu_1 + 2\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho\,\partial\mu_2}\delta\rho\,\delta\mu_2 + \ldots + 2\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho\,\partial\mu_n}\delta\rho\,\delta\mu_n \\
&\quad \left. + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}(\delta\mu_1)^2 + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}(\delta\mu_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}(\delta\mu_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\partial\mu_j}\delta\mu_i\,\delta\mu_j\right]dv \\
&+ \int \left\{\left[V + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho}\right]\delta^2\rho + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta^2\mu_1 + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta^2\mu_2 + \ldots + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta^2\mu_n\right\}dv \\
&- 2\int \left\{\left[V + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho}\right]\delta\rho + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta\mu_n\right\} \\
&\qquad\qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS \\
&- \int (P_0 + \rho V + \rho\zeta)\,\delta\left\{[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS\right\} \\
&- \int \rho\left(\frac{\partial V}{\partial x}\delta y + \frac{\partial V}{\partial y}\delta y + \frac{\partial V}{\partial z}\delta z\right) \\
&\qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS.
\end{aligned}
\right.
$$

Cette expression de $\delta^2\Phi$ est générale; elle ne suppose pas que l'on ait

$$\delta\Phi = 0,$$

c'est-à-dire que l'état initial du système soit un état d'équilibre. Nous allons maintenant faire cette hypothèse et nous servir des conditions d'équilibre établies précédemment pour modifier l'expression de $\delta^2\Phi$.

Nous savons que l'on a *identiquement*, en tout point du sys-

tème,

$$(6) \qquad \mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n = 1,$$

et, par conséquent,

$$(7) \qquad \delta\mu_1 + \delta\mu_2 + \ldots + \delta\mu_n = 0,$$

$$(8) \qquad \delta^2\mu_1 + \delta^2\mu_2 + \ldots + \delta^2\mu_n = 0.$$

Considérons les égalités (25) du Chapitre II; multiplions la première par $\delta\mu_1$, la seconde par $\delta\mu_2$, ..., la dernière par $\delta\mu_n$, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus; en tenant compte de l'égalité (7), nous trouvons

$$(9) \quad \frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\delta\mu_n + \gamma_1\delta\mu_1 + \gamma_2\delta\mu_2 + \ldots + \gamma_n\delta\mu_n = 0.$$

Reprenons les mêmes égalités (25); multiplions la première par $\delta^2\mu_1$, la seconde par $\delta^2\mu_2$, ..., la dernière par $\delta^2\mu_n$; ajoutons membre à membre les résultats obtenus; en tenant compte de l'égalité (8), nous trouvons

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}\delta^2\mu_1 + \frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}\delta^2\mu_2 + \ldots + \frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\delta^2\mu_n \\ &\quad + \gamma_1\delta^2\mu_1 + \gamma_2\delta^2\mu_2 + \ldots + \gamma_n\delta^2\mu_n = 0. \end{aligned} \right.$$

Nous avons également (Chapitre II, égalité (15 *bis*)]

$$(11) \qquad V + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho} + \gamma_1\mu_1 + \gamma_2\mu_2 + \ldots + \gamma_n\mu_n = 0.$$

Ces égalités (9), (10), (11) sont exactes en tout point du fluide et de la surface qui le limite.

En outre, en tout point de la surface qui limite le fluide, on a [Chapitre II, égalité (21 *bis*)]

$$(12) \qquad P_0 + \rho V + \rho\zeta + \rho(\gamma_1\mu_1 + \gamma_2\mu_2 + \ldots + \gamma_n\mu_n) = 0.$$

En vertu de ces égalités (9), (10), (11), (12), nous pouvons

écrire

$$
(13)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\int\left\{\left[V+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho}\right]\delta^2\rho+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta^2\mu_1+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta^2\mu_2+\ldots+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta^2\mu_n\right\}dv\\
&-2\,S\left\{\left[V+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho}\right]\delta\rho+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta\mu_1+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta\mu_2+\ldots+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta\mu_n\right\}\\
&\qquad\times[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS\\
&-S\,[P_0+\rho V+\rho\zeta]\,\delta\left\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS\right\}\\
&=-\int[\gamma_1(\mu_1\,\delta^2\rho+\rho\,\delta^2\mu_1)+\gamma_2(\mu_2\,\delta^2\rho+\rho\,\delta^2\mu_2)+\ldots+\gamma_n(\mu_n\,\delta^2\rho+\rho\,\delta^2\mu_n)]\,dv\\
&+2\,S\,[\gamma_1(\mu_1\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_1)+\gamma_2(\mu_2\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_2)+\ldots+\gamma_n(\mu_n\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_n)]\\
&+S\,\rho\,(\gamma_1\mu_1+\gamma_2\mu_2+\ldots+\gamma_n\mu_n)\\
&\times\delta\left\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS\right\}.
\end{aligned}
\right.
$$

Considérons l'égalité [Chapitre I, égalité (4)]

$$\int\mu_1\rho\,dv=M_1.$$

La masse M_1 du corps 1 que le système renferme étant essentiellement invariable, nous devons avoir

$$(14)\qquad \delta\int\mu_1\rho\,dv=0,$$

$$(15)\qquad \delta^2\int\mu_1\rho\,dv=0.$$

Or nous trouverons sans peine

$$
(16)\quad \left\{
\begin{aligned}
\delta\int\mu_1\rho\,dv=&\int(\mu_1\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_1)\,dv\\
&-S\,\rho\mu_1[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS.
\end{aligned}
\right.
$$

Les égalités (14) et (16) nous donnent la première des égalités

$$
(17)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\int(\mu_1\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_1)\,dv-S\,\rho\mu_1[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS=0,\\
&\int(\mu_2\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_2)\,dv-S\,\rho\mu_2[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS=0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\int(\mu_n\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_n)\,dv-S\,\rho\mu_n[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS=0;
\end{aligned}
\right.
$$

Les égalités suivantes s'établissent d'une manière analogue.
Nous aurons ensuite

$$(18)\quad \left\{\begin{aligned} &\delta\int(\mu_1\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_1)\,dv\\ &=\int(\mu_1\,\delta^2\rho+\rho\,\delta^2\mu_1+2\,\delta\rho\,\delta\mu_1)\,dv\\ &\quad-\mathbf{S}(\mu_1\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_1)[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S},\end{aligned}\right.$$

$$(19)\quad \left\{\begin{aligned} &\delta\,\mathbf{S}\,\rho\mu_1[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\\ &=\mathbf{S}(\mu_1\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_1)[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\\ &\quad+\mathbf{S}\,\rho\mu_1\,\delta\left\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\right\}.\end{aligned}\right.$$

Les égalités (15), (16), (18) et (19) donnent la première des égalités

$$(20)\quad \left\{\begin{aligned} &\int(\mu_1\,\delta^2\rho+\rho\,\delta^2\mu_1+2\,\delta\rho\,\delta\mu_1)\,dv\\ &\quad-2\,\mathbf{S}(\mu_1\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_1)[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\\ &\qquad-\mathbf{S}\,\mu_1\rho\,\delta\left\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\right\}=0,\\ &\int(\mu_2\,\delta^2\rho+\rho\,\delta^2\mu_2+2\,\delta\rho\,\delta\mu_2)\,dv\\ &\quad-2\,\mathbf{S}(\mu_2\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_2)[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\\ &\qquad-\mathbf{S}\,\mu_2\rho\,\delta\left\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\right\}=0.\\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,\\ &\int(\mu_n\,\delta^2\rho+\rho\,\delta^2\mu_n+2\,\delta\rho\,\delta\mu_n)\,dv\\ &\quad=2\,\mathbf{S}(\mu_n\,\delta\rho+\rho\,\delta\mu_n)[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\\ &\qquad-\mathbf{S}\,\mu_n\rho\,\delta\left\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\right\}=0.\end{aligned}\right.$$

Les autres s'établissent d'une manière analogue.

En vertu des égalités (25), nous pouvons écrire

$$(21)\quad \left\{\begin{aligned}
&\int[\gamma_1(\mu_1\delta^2\rho+\rho\delta^2\mu_1)+\gamma_2(\mu_2\delta^2\rho+\rho\delta^2\mu_2)+\ldots+\gamma_n(\mu_n\delta^2\rho+\rho\delta^2\mu_n)]\,dv\\
&-2\mathbf{S}[\gamma_1(\mu_1\delta\rho+\rho\delta\mu_1)+\gamma_2(\mu_2\delta\rho+\rho\delta\mu_2)+\ldots+\gamma_n(\mu_n\delta\rho+\rho\delta\mu_n)]\\
&\qquad\times[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\\
&-\mathbf{S}(\gamma_1\mu_1+\gamma_2\mu_2+\ldots+\gamma_n\mu_n)\\
&\qquad\times\delta\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\}\\
&=-2\int\delta\rho(\gamma_1\delta\mu_1+\gamma_2\delta\mu_2+\ldots+\gamma_n\delta\mu_n)\,dv.
\end{aligned}\right.$$

D'autre part, en vertu de l'égalité (9),

$$(22)\quad \left\{\begin{aligned}
&\int\delta\rho(\gamma_1\delta\mu_1+\gamma_2\delta\mu_2+\ldots+\gamma_n\delta\mu_n)\,dv\\
&=-\int\delta\rho\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}\delta\mu_1+\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}\delta\mu_2+\ldots+\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\delta\mu_n\right)dv.
\end{aligned}\right.$$

Les égalités (13), (21) et (22) nous montrent que, *lorsque l'état initial du système est un état d'équilibre,* on peut écrire

$$(23)\quad \left\{\begin{aligned}
&\int\left\{\left[\mathrm{V}+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho}\right]\delta^2\rho+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta^2\mu_1+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta^2\mu_2+\ldots+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta^2\mu_n\right\}dv\\
&-2\mathbf{S}\left\{\left[\mathrm{V}+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\rho}\right]\delta\rho+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_1}\delta\mu_1+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_2}\delta\mu_2+\ldots+\frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial\mu_n}\delta\mu_n\right\}\\
&\qquad\times[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\\
&-\mathbf{S}(\mathrm{P}_0+\rho\mathrm{V}+\rho\zeta)\,\delta\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,d\mathrm{S}\}\\
&=-2\int\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}\delta\mu_1+\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}\delta\mu_2+\ldots+\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\delta\mu_n\right)\delta\rho\,dv.
\end{aligned}\right.$$

Si l'état initial du système est un état d'équilibre, on a, en tout point du système [Chap. II, égalité (4)],

$$\rho\left(\frac{\partial\mathrm{V}}{\partial x}dx+\frac{\partial\mathrm{V}}{\partial y}dy+\frac{\partial\mathrm{V}}{\partial z}dz\right)+\frac{\partial\Pi}{\partial x}dx+\frac{\partial\Pi}{\partial y}dy+\frac{\partial\Pi}{\partial z}dz=0.$$

Or, sur la surface déformable du fluide, Π a, par hypothèse, la valeur constante P_0; V a donc aussi une valeur constante; la surface déformable du fluide est une surface équipotentielle.

Dès lors, si nous désignons par δl la valeur absolue du déplacement dont δx, δy, δz sont les composantes, par l sa direction, nous aurons évidemment

$$\frac{\partial V}{\partial x}\delta x + \frac{\partial V}{\partial y}\delta y + \frac{\partial V}{\partial z}\delta z = \frac{\partial V}{\partial n_i}\cos(l, n_i)\,\delta l,$$

$$\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z = \cos(l, n_i)\,\delta l$$

et, par conséquent,

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} &\mathbf{S}\,\rho\left(\frac{\partial V}{\partial x}\delta x + \frac{\partial V}{\partial y}\delta y + \frac{\partial V}{\partial z}\delta z\right)\\ &\qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta y + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS\\ &\quad = \mathbf{S}\,\rho\,\frac{\partial V}{\partial n_i}\cos^2(l, n_i)(\delta l)^2\,dS. \end{aligned}\right.$$

Cette égalité exige encore *que l'état initial soit un état d'équilibre.*

Posons

$$(25)\qquad \Theta(\rho, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n) = \rho^2\,\frac{\partial\zeta(\rho, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n)}{\partial\rho},$$

et remarquons que l'on a

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho^2} &= 2\frac{\partial\zeta}{\partial\rho} + \rho\,\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho^2} = \frac{1}{\rho}\,\frac{\partial\Theta}{\partial\rho},\\
\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho\,\partial\mu_1} - \frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1} &= \rho\,\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_1} = \frac{1}{\rho}\,\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1},\\
\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho\,\partial\mu_2} - \frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2} &= \rho\,\frac{\partial\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_2} = \frac{1}{\rho}\,\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho\,\partial\mu_n} - \frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n} &= \rho\,\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_n} = \frac{1}{\rho}\,\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n}.
\end{aligned}$$

Les égalités (5), (23) et (24) nous montreront que, *lorsque l'état initial est un état d'équilibre, on peut écrire*

$$(26)\quad \left\{\begin{aligned} \delta^2\Phi = \int\Bigg[&\frac{1}{\rho}\,\frac{\partial\Theta}{\partial\rho}(\delta\rho)^2 + \frac{2}{\rho}\,\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1}\,\delta\rho\,\delta\mu_1 + \frac{2}{\rho}\,\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2}\,\delta\rho\,\delta\mu_2 + \ldots + \frac{2}{\rho}\,\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n}\,\delta\mu\,\delta\rho_n\\
&+ \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}(\delta\mu_1)^2 + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}(\delta\mu_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}(\delta\mu_n)^2\\
&\qquad + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}\,\delta\mu_i\,\delta\mu_j\Bigg]\,dv\\
&- \mathbf{S}\,\rho\,\frac{\partial V}{\partial n_i}\cos^2(l, n_i)\,(\delta l)^2\,dS. \end{aligned}\right.$$

Le théorème de Lejeune-Dirichlet, généralisé par la Thermodynamique, nous apprend que, pour que l'équilibre du système soit stable, il suffit que l'on ait

$$\delta^2\Phi > 0 \tag{27}$$

dans tout déplacement virtuel du fluide; *nous admettrons que cette condition suffisante est, en même temps, nécessaire;* nous allons étudier cette condition.

§ II. — Stabilité de l'équilibre d'un mélange homogène.

Supposons que les forces extérieures appliquées au mélange se réduisent à la pression extérieure; dans ce cas, nous savons (Chap. I, § IV) que la pression extérieure sera uniforme si le système est en équilibre et que le mélange aura partout la même composition et la même densité. *Nous admettrons que l'état d'équilibre ainsi défini est stable si la température et la pression extérieure sont maintenues constantes* (¹).

Dans ce cas, le terme

$$-\int \rho \frac{\partial V}{\partial n_i} \cos^2(l, n_i)(\delta l)^2 \, dS$$

disparaît de l'expression (26) de $\delta^2\Phi$ et l'inégalité (27) se réduit à

$$\left\{\begin{aligned} \int \Big[& \frac{1}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\rho}(\delta\rho^2) + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1}\delta\rho\,\delta\mu_1 + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2}\delta\rho\,\delta\rho_2 + \ldots + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n}\delta\rho\,\delta\mu_n \\ & + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}(\delta\mu_1)^2 + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}(\delta\mu_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}(\delta\mu_n)^2 \\ & + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}\delta\mu_i\,\delta\mu_j \Big] dv > 0. \end{aligned}\right. \tag{28}$$

(¹) Toutefois nous supposerons exclus les déplacements dans lesquels on aurait

$$\int [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS = 0,$$

et, en outre, en chaque point du fluide,

$$\delta\rho = 0, \quad \delta\mu_1 = 0, \quad \delta\mu_2 = 0, \quad \ldots, \quad \delta\mu_n = 0.$$

Si, par exemple, on déplaçait d'une manière quelconque, *finie ou infiniment petite,* chacun des éléments de masse du fluide sans altérer la densité et la com-

Cette inégalité doit être vérifiée pour toutes les modifications virtuelles imposées au système.

Nous allons démontrer le théorème suivant :

Pour que l'inégalité (27) *soit vérifiée par toute modification virtuelle imposée au système primitivement homogène, il faut et il suffit que la forme quadratique*

$$(29)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{1}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\rho}X^2+\frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1}XY_1+\frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2}XY_2+\ldots+\frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n}XY_n\\ &+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}Y_1^2+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}Y_2^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}Y_n^2\\ &+2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}Y_iY_j,\end{aligned}\right.$$

dans laquelle la variable X *est entièrement arbitraire, tandis que les variables* $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ *sont liées par la relation*

$$(30)\qquad Y_1+Y_2+\ldots+Y_n=0,$$

soit une forme déterminée positive.

Que cette condition soit suffisante pour que l'inégalité (28) soit vérifiée, cela est bien évident, car, au premier membre de l'inégalité (28), $\delta\mu_1, \delta\mu_2, \ldots, \delta\mu_n$ sont liés par la relation

$$(7)\qquad \delta\mu_1+\delta\mu_2+\ldots+\delta\mu_n=0.$$

Mais il est moins évident que cette condition soit nécessaire, car les variations $\delta\rho, \delta\mu_1, \delta\mu_2, \ldots, \delta\mu_n$ sont liées non seulement par la relation (7), mais encore par les égalités (17); l'homogénéité du système permet d'écrire celles-ci sous la forme

$$(31)\quad \left\{\begin{aligned} &\mu_1\int\delta\rho\,dv+\rho\int\delta\mu_1\,dv-\rho\mu_1\mathbf{S}[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS=0,\\ &\mu_2\int\delta\rho\,dv+\rho\int\delta\mu_2\,dv-\rho\mu_2\mathbf{S}[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS=0,\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\ &\mu_n\int\delta\rho\,dv+\rho\int\delta\mu_n\,dv-\rho\mu_n\mathbf{S}[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS=0.\end{aligned}\right.$$

---

position d'aucun d'entre eux, le potentiel thermodynamique interne du système demeurerait constant; ses variations de tous les ordres seraient identiquement nulles; l'équilibre du système est toujours *indifférent* à de tels déplacements.

Ajoutons ces inégalités (31) membre à membre, en observant que l'on a

$$\mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n = 1,$$
$$\delta\mu_1 + \delta\mu_2 + \ldots + \delta\mu_n = 0.$$

Nous trouvons la condition

$$(32) \qquad \int \delta\rho\, dv - \rho \mathbf{S} \left[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z\right] dS = 0.$$

Cette condition (32) transforme les conditions (31) en

$$(33) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \int \delta\mu_1\, dv = 0, \\ \int \delta\mu_2\, dv = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \int \delta\mu_n\, dv = 0. \end{array} \right.$$

Les variations $\delta\mu_1$, $\delta\mu_2$, ..., $\delta\mu_n$, $\delta\rho$ sont donc soumises aux conditions (7), (32), (33).

Cela posé, imaginons que la forme quadratique (29) ne soit pas une forme déterminée positive. Nous pourrons trouver un système de valeurs non nulles de X, Y_1, Y_2, ..., Y_n, vérifiant l'égalité

$$(30) \qquad Y_1 + Y_2 + \ldots + Y_n = 0$$

et la condition

$$(34) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\rho} X^2 + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1} XY_1 + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2} XY_2 + \ldots + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n} XY_n \\ \quad + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2} Y_1^2 + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2} Y_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2} Y_n^2 \\ \qquad\qquad + 2\sum_{ij} \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\partial\mu_j} Y_i Y_j \leqq 0. \end{array} \right.$$

Soit $\lambda(x, y, z)$ une fonction de x, y, z, continue dans l'espace qu'occupe le fluide, et vérifiant l'égalité

$$(35) \qquad \int \lambda(x, y, z)\, dv = 0.$$

On peut évidemment former une infinité de telles fonctions.

Prenons, en chaque point du fluide,

$$(36)\qquad \begin{cases} \delta\rho = \varepsilon\lambda(x, y, z)\,X, \\ \delta\mu_1 = \varepsilon\lambda(x, y, z)\,Y_1, \\ \delta\mu_2 = \varepsilon\lambda(x, y, z)\,Y_2, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \delta\mu_n = \varepsilon\lambda(x, y, z)\,Y_n, \end{cases}$$

ε étant un facteur infiniment petit, positif ou négatif, indépendant de x, y, z; en outre, posons, en chaque point de la surface du fluide,

$$(37)\qquad \cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z = 0,$$

ce qui revient à ne pas déformer la surface qui limite le fluide.

En vertu des égalités (35) et (37), la variation $\delta\rho$, donnée par la première égalité (36), vérifiera la condition (32); en vertu de l'égalité (35), les variations $\delta\mu_1, \delta\mu_2, \dots, \delta\mu_n$, données par les égalités (36), vérifieront les conditions (33); en vertu de l'égalité (30), elles vérifieront la condition (7); les égalités (36) et (37) définissent donc bien une modification virtuelle du fluide.

Formons, pour cette modification du fluide, l'expression de $\delta^2\Phi$.

Le mélange étant homogène, les quantités

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\rho},\quad \frac{1}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\mu_1},\quad \frac{1}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\mu_2},\quad \dots,\quad \frac{1}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\mu_n},$$
$$\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2},\quad \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2},\quad \dots,\quad \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2},\quad \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}$$

ont des valeurs indépendantes de x, y, z. Nous pouvons donc écrire, en vertu des égalités (36),

$$\begin{aligned}\delta^2\Phi = \varepsilon^2\Big[&\frac{1}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\rho}X^2 + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\mu_1}XY_1 + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\mu_2}XY_2 + \dots + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\mu_n}XY_n \\ &+ \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}Y_1^2 + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}Y_2^2 + \dots + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}Y_n^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}Y_iY_j\Big] \\ &\times\int\lambda^2(x, y, z)\,dv.\end{aligned}$$

Si l'inégalité (34) était exacte, on aurait, contrairement à l'hypothèse,

$$\delta^2\Phi \leqq 0.$$

La condition énoncée est donc non seulement suffisante, mais encore nécessaire.

Cette condition doit être vérifiée pour toute valeur de la densité et de la composition du mélange.

§ III. — Stabilité de l'équilibre d'un fluide à surface libre.

Supposons vérifiée la condition énoncée au paragraphe précédent et revenons au cas général d'un mélange fluide à surface libre; dans quel cas l'équilibre d'un tel mélange sera-t-il stable?

Pour que l'équilibre d'un fluide à surface libre soit stable [1], *il faut et il suffit qu'en tout point de la surface qui limite le fluide on ait*

$$\frac{\partial V}{\partial n_i} \leqq 0, \tag{38}$$

l'égalité $\frac{\partial V}{\partial n_i} = 0$ *ne pouvant avoir lieu qu'en des points isolés.*

Que cette condition soit suffisante, cela est bien clair, car, si elle est vérifiée, le second terme de l'expression (26) de $\delta^2\Phi$ sera positif, et le premier est déjà positif en vertu de la condition étudiée au paragraphe précédent; il nous suffit donc de démontrer que cette condition est nécessaire.

Imaginons, en effet, que la condition précédente ne soit pas vérifiée; il existerait au moins un certain domaine D, pris sur la surface S, en tout point duquel on aurait

$$\frac{\partial V}{\partial n_i} \geqq 0. \tag{39}$$

---

[1] Toutefois, nous supposons exclus de nos recherches les déplacements pour lesquels on aurait, en tout point de la masse fluide,

$$\delta\rho = 0, \quad \delta\mu_1 = 0, \quad \delta\mu_2 = 0, \quad \ldots, \quad \delta\mu_n = 0$$

et, en tout point de la surface terminale,

$$\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z = 0.$$

Pour un déplacement qui laisse invariable la forme du fluide, la densité et la composition du mélange contenu dans chacun des éléments du volume occupé par le fluide, l'équilibre du système est *indifférent*.

Aux divers points de la surface D, donnons des déplacements infiniment petits tels que l'on ait

$$(40)\quad \left\{\begin{aligned} &\mathbf{S}\,\delta l\cos(l, n_i)\,d\mathrm{D}\\ &= \mathbf{S}\,[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,d\mathrm{D} = 0. \end{aligned}\right.$$

En tout autre point de la surface S, imaginons que l'on ait

$$(41)\quad \delta l\cos(l, n_i) = \cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z = 0.$$

Enfin, en tout point du fluide, posons

$$(42)\qquad \delta\rho = 0,\quad \delta\mu_1 = 0,\quad \delta\mu_2 = 0,\quad \ldots,\quad \delta\mu_n = 0.$$

En vertu des égalités (42), la condition (7) est vérifiée.

La surface libre étant une surface équipotentielle, la densité et la composition du mélange sont les mêmes [Chap. II, § 1] en tous les points de cette surface; les conditions (17) peuvent s'écrire

$$\int(\mu_1\,\delta\rho + \rho\,\delta\mu_1)\,dv - \rho\mu_1\,\mathbf{S}\,[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,d\mathrm{S} = 0,$$

$$\int(\mu_2\,\delta\rho + \rho\,\delta\mu_2)\,dv - \rho\mu_2\,\mathbf{S}\,[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,d\mathrm{S} = 0,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$\int(\mu_n\,\delta\rho + \rho\,\delta\mu_n)\,dv - \rho\mu_n\,\mathbf{S}\,[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,d\mathrm{S} = 0.$$

En vertu des égalités (40), (41), (42), ces conditions sont vérifiées; les égalités (40), (41) (42) définissent donc une modification virtuelle du fluide.

Or, en vertu de ces égalités, l'expression (26) de $\delta^2\Phi$ se réduit à

$$\delta^2\Phi = -\,\mathbf{S}\,\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial n_i}(\delta l)^2\cos^2(l, n_i)\,d\mathrm{D}.$$

Si la condition (39) était vérifiée, on aurait, contrairement à l'hypothèse,

$$\delta^2\Phi \leq 0.$$

La condition énoncée est donc non seulement suffisante, mais encore nécessaire.

Cette condition peut s'énoncer en disant que *tout élément fluide infiniment voisin de la surface déformable est soumis à une force dirigée vers l'intérieur du fluide.*

Nous n'insisterons pas ici sur la condition nouvelle qui s'introduit lorsqu'on veut exprimer la stabilité de deux mélanges fluides différents superposés; on peut répéter textuellement ce que nous avons dit ailleurs (¹) au sujet de la stabilité de deux fluides superposés.

§ IV. — Autre solution du problème relatif à la stabilité de l'équilibre d'un mélange fluide.

Nous venons de traiter le problème de la stabilité de l'équilibre d'un mélange fluide en prenant, pour variables propres à définir l'état du mélange, les variables

$$\rho, \quad \mu_1, \quad \mu_2, \quad \ldots, \quad \mu_n.$$

Nous allons traiter maintenant le même problème en définissant l'état du mélange au moyen des variables

$$\rho_1, \quad \rho_2, \quad \ldots, \quad \rho_n.$$

Nous ferons sur les forces extérieures appliquées aux divers éléments fluides qui constituent le mélange l'hypothèse qu'elles admettent un potentiel de la forme

$$\Omega_1 = \int (\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \ldots + \rho_n V_n)\, dv.$$

En outre, nous supposerons que la surface du fluide est une surface libre, en sorte que les pressions extérieures admettront un potentiel

$$\Omega_2 = P_0 \int dv.$$

Le système admettra alors un potentiel thermodynamique total

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi &= \mathcal{F} + \Omega_1 + \Omega_2 \\ &= \int [P_0 + \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \ldots + \rho_n V_n + (\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_n)\xi]\, dv. \end{aligned} \right.$$

(¹) P. Duhem, *Hydrodynamique, Élasticité, Acoustique.* Tome I, page 90. Paris, 1891.

La variation première de ce potentiel a pour valeur

$$
(44)\quad \left\{
\begin{aligned}
\delta\Phi = \int \Big\{ & \left[V_1 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1}\right]\delta\rho_1 + \left[V_2 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2}\right]\delta\rho_2 + \ldots + \left[V_n + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n}\delta\rho_n\right]\Big\}\, dv \\
& - \mathbf{S}\,[P_0 + \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \ldots + \rho_n V_n + \rho\xi] \\
& \qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS.
\end{aligned}
\right.
$$

Pour calculer $\delta^2\Phi$, calculons successivement la variation de chacun des deux termes dont la différence forme $\delta\Phi$.

Nous aurons, en premier lieu,

$$
(45)\quad \left\{
\begin{aligned}
& \delta\int\Big\{\left[V_1 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1}\right]\delta\rho_1 + \left[V_2 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2}\right]\delta\rho_2 + \ldots + \left[V_n + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n}\right]\delta\rho_n\Big\}\, dv \\
& = \int\Big\{\left[V_1 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1}\right]\delta^2\rho_1 + \left[V_2 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2}\right]\delta^2\rho_2 + \ldots + \left[V_n + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n}\right]\delta^2\rho_n\Big\}\, dv \\
& + \int\left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}(\delta\rho_1)^2 + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}(\delta\rho_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}(\delta\rho_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_i\,\partial\rho_j}\delta\rho_i\,\delta\rho_j\right] dv \\
& - \mathbf{S}\Big\{\left[V_1 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1}\right]\delta\rho_1 + \left[V_2 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2}\right]\delta\rho_2 + \ldots + \left[V_n + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n}\right]\delta\rho_n\Big\} \\
& \qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS.
\end{aligned}
\right.
$$

Nous aurons, en second lieu,

$$
(46)\quad \left\{
\begin{aligned}
& \delta\,\mathbf{S}\,(P_0 + \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \ldots + \rho_n V_n + \rho\xi) \\
& \qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS \\
& = \mathbf{S}\Big[\rho_1\left(\frac{\partial V_1}{\partial x}\delta_1 x + \frac{\partial V_1}{\partial y}\delta_1 y + \frac{\partial V_1}{\partial z}\delta_1 z\right) + \rho_2\left(\frac{\partial V_2}{\partial x}\delta_2 x + \frac{\partial V_2}{\partial y}\delta_2 y + \frac{\partial V_2}{\partial z}\delta_2 z\right) \\
& \qquad\qquad + \ldots + \rho_n\left(\frac{\partial V_n}{\partial x}\delta_n x + \frac{\partial V_n}{\partial y}\delta_n y + \frac{\partial V_n}{\partial z}\delta_n z\right)\Big] \\
& \qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS \\
& - \mathbf{S}\Big\{\left[V_1 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1}\right]\delta\rho_1 + \left[V_2 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2}\right]\delta\rho_2 + \ldots + \left[V_n + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n}\right]\delta\rho_n\Big\} \\
& \qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS \\
& + \mathbf{S}\,(P_0 + \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \ldots + \rho_n V_n + \rho\xi) \\
& \qquad \times \delta\Big\{[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS\Big\}
\end{aligned}
\right.
$$

Les égalités (44), (45) et (46) nous donnent

$$
(47)\quad \left\{
\begin{aligned}
\delta^2\Phi = & \int \left\{ \left[V_1 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1}\right]\delta^2\rho_1 + \left[V_2 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2}\right]\delta^2\rho_2 + \ldots + \left[V_n + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n}\right]\delta^2\rho_n \right\} d\tau \\
& - 2\,\mathbf{S}\left\{ \left[V_1 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1}\right]\delta\rho_1 + \left[V_2 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2}\right]\delta\rho_2 + \ldots + \left[V_n + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n}\right]\delta\rho_n \right\} \\
& \qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS \\
& - \mathbf{S}(P_0 + \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \ldots + \rho_n V_n + \rho\xi) \\
& \qquad \times \delta\left\{ [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS \right\} \\
& + \int \left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}(\delta\rho_1)^2 + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}(\delta\rho_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}(\delta\rho_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_i\,\partial\rho_j}\delta\rho_i\,\delta\rho_j \right] d\tau \\
& - \mathbf{S}\left[\rho_1\left(\frac{\partial V_1}{\partial x}\delta_1 x + \frac{\partial V_1}{\partial y}\delta_1 y + \frac{\partial V_1}{\partial z}\delta_1 z\right) + \rho_2\left(\frac{\partial V_2}{\partial x}\delta_2 x + \frac{\partial V_2}{\partial y}\delta_2 y + \frac{\partial V_2}{\partial z}\delta_2 z\right) \right. \\
& \qquad \left. + \ldots + \rho_n\left(\frac{\partial V_n}{\partial x}\delta_n x + \frac{\partial V_n}{\partial y}\delta_n y + \frac{\partial V_n}{\partial z}\delta_n z\right) \right] \\
& \qquad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS.
\end{aligned}
\right.
$$

Cette expression de $\delta^2\Phi$ est absolument générale; supposons maintenant que l'état initial du système soit un état d'équilibre et voyons quelles simplifications cette hypothèse apportera à l'expression de $\delta^2\Phi$.

En tout point de la masse fluide, nous aurons [Chap. II, égalités (57)]

$$
(48)\quad \left\{
\begin{aligned}
& \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1} + V_1 + \gamma_1 = 0, \\
& \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2} + V_2 + \gamma_2 = 0, \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\
& \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n} + V_n + \gamma_n = 0,
\end{aligned}
\right.
$$

$\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n$ étant des constantes.

Multiplions respectivement par $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ les égalités et ajoutons membre à membre les résultats obtenus; nous trouvons

$$
\rho\left(\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1} + \rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2} + \ldots + \rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right) + \rho\xi + \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \ldots + \rho_n V_n
+ \rho_1\gamma_1 + \rho_2\gamma_2 + \ldots + \rho_n\gamma_n = 0.
$$

Or, en tout point du fluide, on a [Chap. II, égalités (58)]

$$\rho\left(\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}+\rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}+\ldots+\rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)-\Pi=0,$$

et, à la surface du fluide, par hypothèse,

$$\Pi=P_0.$$

Donc, en tout point de la surface du fluide, on a

$$(49)\qquad \left\{\begin{aligned} &P_0+\rho\xi+\rho_1V_1+\rho_2V_2+\ldots+\rho_nV_n\\ &\qquad+\rho_1\gamma_1+\rho_2\gamma_2+\ldots+\rho_n\gamma_n=0.\end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (48) et (49), on a

$$(50)\quad \left\{\begin{aligned} &\int\left\{\left[V_1+\frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1}\right]\delta^2\rho_1+\left[V_2+\frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2}\right]\delta^2\rho_2+\ldots+\left[V_n+\frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n}\right]\delta^2\rho_n\right\}dv\\ &-2\mathbf{S}\left\{\left[V_1+\frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1}\right]\delta\rho_1+\left[V_2+\frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2}\right]\delta\rho_2+\ldots+\left[V_n+\frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n}\right]\delta\rho_n\right\}\\ &\qquad\times[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS\\ &-\mathbf{S}(P_0+\rho_1V_1+\rho_2V_2+\ldots+\rho_nV_n+\rho\xi)\\ &\qquad\times\delta\left\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS\right\}\\ &=-\sum_{i=1}^{i=n}\gamma_i\Big(\int\delta^2\rho_i\,dv-2\mathbf{S}\delta\rho_i\,[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS\\ &\qquad\qquad-\mathbf{S}\rho_i\,\delta\left\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS\right\}\Big).\end{aligned}\right.$$

Or la masse $M_i=\int\rho_i\,dv$ du corps i que le mélange renferme est essentiellement constante; les variations de tous les ordres de cette masse sont identiquement nulles, ce qui nous donne, en premier lieu, les égalités

$$(51)\quad \int\delta\rho_i\,dv-\mathbf{S}\rho_i[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z]\,dS=0,$$

et, en second lieu, les égalités

$$(52)\quad \left\{\begin{aligned}&\int\delta^2\rho_i\,dv-2\mathbf{S}\delta\rho_i[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z\,dS\\ &\qquad-\mathbf{S}\rho_i\,\delta\left\{[\cos(n_i,x)\,\delta x+\cos(n_i,y)\,\delta y+\cos(n_i,z)\,\delta z\,dS\right\}=0.\end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (50) et (52), l'expression (47) de $\delta^2\Phi$ se réduit à

$$(53)\quad \left\{\begin{aligned} \delta^2\Phi = &\int\left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}(\delta\rho_1)^2+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}(\delta\rho_2)^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}(\delta\rho_n)^2+2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_i\,\partial\rho_j}\delta\rho_i\delta\rho_j\right]dv \\ &-\mathbf{S}\left[\rho_1\left(\frac{\partial V_1}{\partial x}\delta_1 x+\frac{\partial V_1}{\partial y}\delta_1 y+\frac{\partial V_1}{\partial z}\delta_1 z\right)+\rho_2\left(\frac{\partial V_2}{\partial x}\delta_2 x+\frac{\partial V_2}{\partial y}\delta_2 y+\frac{\partial V_2}{\partial z}\delta_2 z\right)\right. \\ &\qquad\left.+\ldots+\rho_n\left(\frac{\partial V_n}{\partial x}\delta_n x+\frac{\partial V_n}{\partial y}\delta_n y+\frac{\partial V_n}{\partial z}\delta_n z\right)\right] \\ &\times[\cos(n_i,x)\delta x+\cos(n_i,y)\delta y+\cos(n_i,z)\delta z]\,d\mathrm{S}. \end{aligned}\right.$$

Envisageons d'abord le cas où le système est soustrait à l'action de toute force extérieure autre que la pression normale, uniforme et constante qui agit aux divers points de sa surface déformable; le système en équilibre sera alors homogène; pour que l'équilibre de ce système soit stable, il sera nécessaire et suffisant que l'on ait

$$(54)\quad \int\left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}(\delta\rho_1)^2+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}(\delta\rho_2)^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}(\delta\rho_n)^2+2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_i\,\partial\rho_j}\delta\rho_i\delta\rho_j\right]dv>0,$$

les quantités $\delta\rho_1, \delta\rho_2, \ldots, \delta\rho_n$ étant assujetties seulement à vérifier les égalités (51).

Soient $\lambda(x,y,z)$ une fonction de x, y, z vérifiant l'égalité

$$\int\lambda(x,y,z)\,dv=0.$$

Posons, en chaque point (x,y,z),

$$\delta\rho_i=\varepsilon X_i\lambda(x,y,z),$$

X_i étant une quantité indépendante de x, y, z, et de valeur arbitraire et ε étant un facteur infiniment petit; à cause de l'homogénéité du système, l'inégalité précédente pourra s'écrire

$$\left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}X_1^2+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}X_2^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}X_n^2+2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_i\,\partial\rho_j}X_iX_j\right]\varepsilon^2\int\lambda^2dv>0,$$

ou

$$(55)\quad \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}X_1^2+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}X_2^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}X_n^2+2\sum\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_i\,\partial\rho_j}X_iX_j>0.$$

Ainsi, *pour que l'équilibre d'un mélange de n fluides, soustrait à toute force extérieure autre qu'une pression uniforme et constante, soit un équilibre stable, il faut et il suffit que la forme quadratique*

$$\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}X_1^2+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}X_2^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}X_n^2+2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_i\partial\rho_j}X_iX_j,$$

où les variables $X_1, X_2, \ldots, X_n$ *sont entièrement arbitraires, soit une forme déterminée positive.*

C'est là une forme nouvelle de la condition trouvée au § 2.

Supposons que la condition que nous venons maintenant d'énoncer soit vérifiée pour toutes les valeurs que peuvent prendre les densités partielles, $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$, des divers fluides mélangés, et discutons la stabilité du mélange en supposant ses divers éléments de masse soumis à des forces extérieures. Nous n'aborderons pas cette discussion dans son entière généralité; nous nous limiterons au cas que nous avons indiqué en terminant le Chapitre II; c'est-à-dire que nous supposerons les n fonctions potentielles $V_1, V_2, \ldots, V_n$ exprimables au moyen d'une même fonction $U(x, y, z)$. La surface libre du fluide sera alors une surface équipotentielle pour les n fonctions $V_1, V_2, \ldots, V_n$ et, de plus, les densités $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ auront les mêmes valeurs en tout point de cette surface.

Dès lors, comme on a nécessairement, en tout point de la surface déformable,

$$\begin{aligned}
&\cos(n_i, x)\,\delta_1 x + \cos(n_i, y)\,\delta_1 y + \cos(n_i, z)\,\delta_1 z\\
&= \cos(n_i, x)\,\delta_2 x + \cos(n_i, y)\,\delta_2 y + \cos(n_i, z)\,\delta_2 z\\
&= \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&= \cos(n_i, x)\,\delta_n x + \cos(n_i, y)\,\delta_n y + \cos(n_i, z)\,\delta_n z\\
&= \cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z,
\end{aligned}$$

l'expression (53) de $\delta^2\Phi$ pourra s'écrire

$$(56)\quad \left\{\begin{aligned}
\delta^2\Phi = &\int\left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}(\delta\rho_1)^2+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}(\delta\rho_2)^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}(\delta\rho_n)^2+2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_i\partial\rho_j}\delta\rho_i\delta\rho_j\right]dv\\
&-\mathbf{S}\left(\rho_1\frac{\partial V_1}{\partial n_i}+\rho_2\frac{\partial V_2}{\partial n_i}+\ldots+\rho_n\frac{\partial V_n}{\partial n_i}\right)\\
&\qquad\times[\cos(n_i, x)\,\delta x+\cos(n_i, y)\,\delta y+\cos(n_i, z)\,\delta z]^2\,dS.
\end{aligned}\right.$$

La stabilité de l'équilibre s'exprimera en écrivant que cette quantité est essentiellement positive.

Pour que l'équilibre du système soit stable, il est nécessaire et suffisant d'adjoindre la condition suivante à la condition précédemment énoncée et que l'on suppose réalisée :

La quantité

$$\rho_1 \frac{\partial V_1}{\partial n_i} + \rho_2 \frac{\partial V_2}{\partial n_i} + \ldots + \rho_n \frac{\partial V_n}{\partial n_i}$$

n'est positive en aucun point de la surface libre du fluide; elle n'est nulle qu'en des points isolés de la surface.

Que la nouvelle condition, jointe à celle que nous supposons déjà réalisée, suffise à assurer la stabilité de l'équilibre du mélange fluide, cela est de toute évidence; il est moins évident qu'elle soit nécessaire; nous allons établir ce dernier point en prouvant que, si elle n'est pas remplie, il est possible d'imposer au mélange fluide des déformations correspondant à des valeurs nulles ou négatives de $\delta^2\Phi$.

Imaginons qu'en un point de la surface libre du fluide on ait

$$(57) \qquad \rho_1 \frac{\partial V_1}{\partial n_i} + \rho_2 \frac{\partial V_2}{\partial n_i} + \ldots + \rho_n \frac{\partial V_n}{\partial n_i} > 0.$$

Par raison de continuité, on pourra, autour de ce point, tracer un domaine fini D, en tout point duquel l'inégalité (57) soit vérifiée. Si donc la condition que nous venons d'énoncer n'était pas vérifiée, on pourrait assurément trouver sur la surface S un domaine fini D en tout point duquel on aurait

$$(57\ bis) \qquad \rho_1 \frac{\partial V_1}{\partial n_i} + \rho_2 \frac{\partial V_2}{\partial n_i} + \ldots + \rho_n \frac{\partial V_n}{\partial n_i} \geqq 0.$$

Dès lors, donnons au mélange un déplacement caractérisé de la manière suivante :

1° En tout point du mélange, on a

$$\delta\rho_1 = 0, \qquad \delta\rho_2 = 0, \qquad \ldots, \qquad \delta\rho_n = 0.$$

2° En tout point de la surface libre qui n'appartient pas au domaine D, on a

$$\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z = 0.$$

3° En tout point du domaine D, la quantité

$$\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z$$

a des valeurs arbitraires, soumises seulement à la condition

$$\mathbf{S}_{\mathrm{D}}[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,d\mathrm{S} = 0.$$

Un tel déplacement est compatible avec la définition du système; celle-ci, en effet, impose seulement les conditions (51); $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ ayant des valeurs constantes en tout point de la surface déformable, les conditions (51) peuvent s'écrire

$$\int \delta\rho_i\,dv - \rho_i \mathbf{S}[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,d\mathrm{S} = 0,$$

et il est évident que ces conditions sont vérifiées par la modification que nous venons d'imaginer.

Or, pour une semblable déformation, l'expression (56) de $\delta^2\Phi$ se réduit à

$$\delta^2\Phi = -\mathbf{S}_{\mathrm{D}}\left(\rho_1\frac{\partial \mathrm{V}_1}{\partial n_i} + \rho_2\frac{\partial \mathrm{V}_2}{\partial n_i} + \ldots + \rho_n\frac{\partial \mathrm{V}_n}{\partial n_i}\right)$$
$$\times[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]^2\,d\mathrm{S},$$

et, si la condition (57 *bis*) était vérifiée en tout point du domaine D, on aurait, pour la modification considérée,

$$\delta^2\Phi \leqq 0.$$

La proposition énoncée est donc démontrée.

En vertu de l'égalité (50 *bis*) du Chapitre II, la condition que nous venons d'établir peut s'énoncer ainsi :

En tout point de la surface libre du fluide, on a

$$\frac{\partial \Pi}{\partial n_i} > 0. \tag{58}$$

Nous retrouvons ainsi la condition que nous avions établie au § 3 dans un cas un peu moins général.

CHAPITRE V.

CONSÉQUENCES DE LA STABILITÉ DE L'ÉQUILIBRE D'UN MÉLANGE HOMOGÈNE.

§ I. — Compressibilité isothermique d'un mélange homogène.

Lorsque les forces extérieures qui agissent sur un mélange fluide se réduisent à une pression extérieure normale et uniforme, le fluide en équilibre a, en tout point, même densité et même composition. Nous avons admis que, si la pression extérieure était maintenue constante, cet état d'équilibre était un état d'équilibre stable. Nous avons, de cette hypothèse, déduit une condition analytique qui doit être vérifiée par tout mélange homogène; cette condition est donnée, sous deux formes différentes, aux §§ II et IV du Chapitre précédent.

Cette condition analytique entraîne un certain nombre de conséquences physiques intéressantes; c'est à l'examen de ces conséquences que va être consacré le présent Chapitre.

Prenons d'abord la condition en question sous la forme indiquée au § II du Chapitre précédent : *la forme quadratique* [Chap. IV, (29)]

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{1}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\rho}X^2+\frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1}XY_1+\frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2}XY_2+\ldots+\frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n}XY_n\\ &+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}Y_1^2+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}Y_2^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}Y_n^2+2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}Y_iY_j, \end{aligned}\right.$$

dans laquelle la variable X *est entièrement arbitraire, tandis que les variables* $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ *sont liées par la relation*

$$(2)\qquad Y_1+Y_2+\ldots+Y_n=0,$$

est une forme déterminée positive.

En premier lieu, nous pouvons poser

$$Y_1=0,\qquad Y_2=0,\qquad \ldots,\qquad Y_n=0.$$

La condition précédente nous montre alors que *l'on doit avoir*,

pour tout mélange fluide, en toute circonstance,

$$(3) \qquad \frac{\partial\Theta}{\partial\rho} > 0.$$

Les égalités (19) du Chapitre II et (25) du Chapitre IV nous montrent que la pression extérieure Π qui maintient en équilibre, à la température T, le mélange homogène de densité ρ et de composition $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$, est donnée par l'égalité

$$(4) \qquad \Theta(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \rho, T) = \Pi.$$

Sans faire varier la température ni la composition de ce mélange, faisons croître la pression de $d\Pi$; la densité croîtra alors d'une quantité que nous désignerons par $\left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_T d\Pi$; d'après l'égalité (4), on a

$$(5) \qquad \frac{\partial\Theta}{\partial\rho}\left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_T = 1$$

et, d'après l'inégalité (3),

$$(6) \qquad \left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_T > 0.$$

Ainsi, *la densité d'un mélange homogène de composition constante et de température constante augmente avec la pression que supporte ce mélange.*

Cette proposition est conforme au principe général du déplacement isothermique de l'équilibre.

Nous allons l'établir en partant de la forme de la condition de stabilité que nous avons donnée au § IV du Chapitre précédent; nous aurons occasion, au cours de cette nouvelle démonstration, d'établir quelques formules qui nous seront utiles au Chapitre VI.

Donnons à un mélange homogène de composition fixe une dilatation uniforme Δ; les densités $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ éprouveront des variations $\delta\rho_1, \delta\rho_2, \ldots, \delta\rho_n$, et l'on aura

$$(7) \qquad \frac{\delta\rho_1}{\rho_1} = \frac{\delta\rho_2}{\rho_2} = \ldots = \frac{\delta\rho_n}{\rho_n} = -\Delta.$$

Posons

$$(8) \qquad H(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T) = \rho\left(\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1} + \rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2} + \ldots + \rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right),$$

et aussi

$$(9)\qquad K_{ij} = K_{ji} = \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i} + \frac{\partial \xi}{\partial \rho_j} + \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial \rho_j} = \frac{\partial^2 (\rho \xi)}{\partial \rho_i \partial \rho_j}.$$

Nous aurons évidemment

$$(10)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial \rho_1} &= \rho_1 K_{11} + \rho_2 K_{12} + \ldots + \rho_n K_{1n}, \\ \frac{\partial H}{\partial \rho_2} &= \rho_1 K_{21} + \rho_2 K_{22} + \ldots + \rho_n K_{2n}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \frac{\partial H}{\partial \rho_n} &= \rho_1 K_{n1} + \rho_2 K_{n2} + \ldots + \rho_n K_{nn}. \end{aligned}\right.$$

La pression Π, qui maintient en équilibre le mélange homogène considéré, est donnée par l'égalité [Chap. II, égalité (58)]

$$(11)\qquad \Pi = H(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T).$$

Supposons qu'à température constante la pression Π croisse de $d\Pi$; les densités $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ éprouvent des variations $\delta\rho_1, \delta\rho_2, \ldots, \delta\rho_n$, et l'on a

$$d\Pi = \frac{\partial H}{\partial \rho_1}\delta\rho_1 + \frac{\partial H}{\partial \rho_2}\delta\rho_2 + \ldots + \frac{\partial H}{\partial \rho_n}\delta\rho_n,$$

ou bien, en désignant par Δ la dilatation uniforme subie par le mélange et en faisant usage des formules (7),

$$(12)\qquad d\Pi = -\left(\rho_1 \frac{\partial H}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial H}{\partial \rho_2} + \ldots + \rho_n \frac{\partial H}{\partial \rho_n}\right)\Delta.$$

Moyennant les égalités (9) et (10), cette égalité (12) devient

$$(12\,bis)\quad d\Pi = -\left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_1^2}\rho_1^2 + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_2^2}\rho_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_n^2}\rho_n^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_i \partial \rho_j}\rho_i\rho_j\right]\Delta.$$

Si nous observons que la forme quadratique [Chap. IV, inégalité (55)]

$$\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_1^2}X_1^2 + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_2^2}X_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_n^2}X_n^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_i \partial \rho_j}X_i X_j$$

est une forme déterminée positive, nous déduisons sans peine de l'égalité (12 *bis*) que les quantités $d\Pi$ et Δ sont de signe con-

traire. Donc, *lorsqu'on augmente, à température constante, la pression que supporte un mélange homogène, le volume de ce mélange diminue.*

§ II. — Compressibilité isentropique d'un mélange homogène.

Soit M la masse totale d'un mélange homogène, masse qui est essentiellement constante; son potentiel thermodynamique interne aura pour valeur

$$\mathcal{F} = M\xi(\rho_1, \rho_2, \ldots \rho_n, T),$$

et son entropie S sera déterminée par l'égalité

$$ES = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} = -M\frac{\partial}{\partial T}\xi(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T).$$

Une modification isentropique qui laisse ce mélange homogène sera donc caractérisée par l'égalité

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_1 \partial T}\delta\rho_1 + \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_2 \partial T}\delta\rho_2 + \ldots + \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_n \partial T}\delta\rho_n + \frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2}\delta T = 0,$$

ou encore, en désignant par Δ la dilatation uniforme du mélange et en faisant usage des égalités (7),

$$(13) \qquad \left(\rho_1 \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_1 \partial T} + \rho_2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_2 \partial T} + \ldots + \rho_n \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_n \partial T}\right)\Delta = \frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2}\delta T.$$

D'autre part, l'égalité (11) donne

$$d\Pi = \frac{\partial H}{\partial \rho_1}\delta\rho_1 + \frac{\partial H}{\partial \rho_2}\delta\rho_2 + \ldots + \frac{\partial H}{\partial \rho_n}\delta\rho_n + \frac{\partial H}{\partial T}\delta T,$$

ou, en vertu des égalités (7),

$$(14) \qquad d\Pi = -\left(\rho_1 \frac{\partial H}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial H}{\partial \rho_2} + \ldots + \rho_n \frac{\partial H}{\partial \rho_n}\right)\Delta + \frac{\partial H}{\partial T}\delta T.$$

Désignons par ρA le *coefficient de détente isentropique*, c'est-à-dire le rapport $-\frac{d\Pi}{\Delta}$ relatif à une modification isentropique. Nous aurons, en vertu des égalités (13) et (14),

$$(15) \qquad \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2} A = \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \left(\frac{\partial H}{\partial \rho_i}\frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2} + \frac{\partial H}{\partial T}\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial T}\right).$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme.

Soit c la *chaleur spécifique sous volume constant* du mélange considéré; nous aurons

$$\frac{\partial S}{\partial T} = -McT$$

ou

$$c = \frac{T}{E}\frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2}. \tag{16}$$

Les égalités (9) et (10) nous donnent

$$\sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \frac{\partial H}{\partial \rho_i} = \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_1^2}\rho_1^2 + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_2^2}\rho_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_n^2}\rho_n^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_i\,\partial \rho_j}\rho_i\rho_j. \tag{17}$$

Enfin l'égalité (8) donne

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \rho\left(\rho_1\frac{\partial^2\xi}{\partial \rho_1\,\partial T} + \rho_2\frac{\partial^2\xi}{\partial \rho_2\,\partial T} + \ldots + \rho_n\frac{\partial^2\xi}{\partial \rho_n\,\partial T}\right). \tag{18}$$

En vertu des égalités (16), (17), (18), l'égalité (15) peut s'écrire

$$\left\{\begin{aligned} \frac{E\rho c}{T}A = {} & \rho\left(\rho_1\frac{\partial^2\xi}{\partial \rho_1\,\partial T} + \rho_2\frac{\partial^2\xi}{\partial \rho_2\,\partial T} + \ldots + \rho_n\frac{\partial^2\xi}{\partial \rho_n\,\partial T}\right)^2 \\ & + \frac{Ec}{T}\left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_1^2}\rho_1^2 + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_2^2}\rho_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_n^2}\rho_n^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial \rho_i\,\partial \rho_j}\rho_i\rho_j\right]. \end{aligned}\right. \tag{19}$$

Si nous nous souvenons de la condition de stabilité exprimée par l'inégalité (55) du Chapitre précédent; si, en outre, nous admettons le *postulatum d'Helmholtz : la chaleur spécifique sous volume constant du mélange est positive*, nous déduisons de l'égalité (19) la proposition suivante :

Le coefficient de détente isentropique d'un mélange homogène est positif.

Ce résultat est en parfaite conformité avec ce que nous avons écrit ailleurs [1] sur le déplacement isentropique de l'équilibre.

D'ailleurs, les divers résultats que nous avons établis dans ce

---

[1] P. DUHEM, *Commentaires aux principes de la Thermodynamique*, 3e Partie, Chap. IV. (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. IX; 1893.)

paragraphe et au paragraphe précédent auraient pu s'obtenir plus simplement en considérant un mélange homogène et de composition constante de plusieurs fluides comme un fluide unique; mais les formules que nous avons établies nous seront utiles dans la suite de ce travail.

§ III. — Variations de densité et de composition au sein d'un mélange en équilibre sous l'action de forces extérieures.

Reprenons la forme quadratique (1), dans laquelle la variable X est arbitraire, tandis que les variables $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ sont liées par la relation (2); au lieu d'y faire

$$Y_1 = 0, \qquad Y_2 = 0, \qquad \ldots, \qquad Y_n = 0,$$

ce qui nous a donné l'inégalité (3), nous pouvons y faire

$$X = 0;$$

nous obtiendrons alors le résultat suivant :

Pour tout système de valeurs non identiquement nulles de $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$, *qui vérifient l'égalité*

$$Y_1 + Y_2 + \ldots + Y_n = 0,$$

on a l'inégalité

$$(20) \quad \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2} Y_1^2 + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2} Y_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2} Y_n^2 + 2\sum_{ij} \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\rho_i\,\partial\rho_j} Y_i Y_j > 0.$$

Cette inégalité va nous en fournir une autre qui nous sera utile.

Considérons un mélange en équilibre sous l'action de forces quelconques, qui admettent une fonction potentielle *unique* V. Soit f une fonction quelconque de x, y, z, que l'on ait à considérer dans l'étude de ce mélange; désignons dorénavant par le symbole df la quantité

$$\frac{\partial f}{\partial x}\,dx + \frac{\partial f}{\partial y}\,dy + \frac{\partial f}{\partial z}\,dz,$$

où dx, dy, dz sont arbitraires.

Les équations (25) du Chapitre II, différentiées, donnent

$$d\left(\frac{\Pi}{\rho}+\zeta+V\right)-d\left(\mu_1\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}+\mu_2\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}+\ldots+\mu_n\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\right)+d\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}=0,$$

$$d\left(\frac{\Pi}{\rho}+\zeta+V\right)-d\left(\mu_1\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}+\mu_2\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}+\ldots+\mu_n\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\right)+d\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}=0,$$

.....

$$d\left(\frac{\Pi}{\rho}+\xi+V\right)-d\left(\mu_1\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}+\mu_2\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}+\ldots+\mu_n\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}\right)+d\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}=0.$$

Multiplions la première de ces égalités par $d\mu_1$, la seconde par $d\mu_2$, ..., la dernière par $d\mu_n$; ajoutons membre à membre les résultats obtenus en tenant compte de l'identité

$$d\mu_1+d\mu_2+\ldots+d\mu_n=0.$$

Nous trouverons

$$(21)\qquad d\mu_1\,d\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_1}+d\mu_2\,d\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_2}+\ldots+d\mu_n\,d\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}=0.$$

Mais nous avons

$$(22)\qquad d\frac{\partial\zeta}{\partial\mu_i}=\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_i\,\partial\rho}\,d\rho+\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_i\,\partial\mu_1}\,d\mu_1+\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_i\,\partial\mu_2}\,d\mu_2+\ldots+\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_i\,\partial\mu_n}\,d\mu_n$$

et aussi

$$(23)\qquad \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_i\,\partial\rho}=\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_i},$$

$$(24)\qquad \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}=\frac{1}{\rho}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}.$$

Les égalités (21), (22), (23), (24) donnent l'égalité

$$(25)\qquad \left\{\begin{aligned}&\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1}\,d\mu_1+\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2}\,d\mu_2+\ldots+\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n}\,d\mu_n\right)d\rho\\&\quad+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}(d\mu_1)^2+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}(d\mu_2)^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}(d\mu_n)^2\\&\qquad\qquad+2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}\,d\mu_i\,d\mu_j=0.\end{aligned}\right.$$

Si nous observons que les quantités

$$Y_1=d\mu_1,\qquad Y_2=d\mu_2,\qquad\ldots,\qquad Y_n=d\mu_n$$

vérifient la condition (2), nous voyons que l'on doit avoir

$$\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}(d\mu_1)^2+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}(d\mu_2)^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}(d\mu_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}d\mu_i\,d\mu_j>0.$$

L'égalité (25) montre donc que, *dans toute l'étendue d'un mélange fluide soumis à l'action de forces qui admettent une fonction potentielle unique, on doit avoir l'inégalité*

$$(26)\qquad \left(\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1}d\mu_1+\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2}d\mu_2+\ldots+\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n}d\mu_n\right)d\rho<0.$$

C'est l'inégalité annoncée et dont nous verrons dans un instant l'importance.

Pour le moment, revenons à l'égalité (4) et différentions-la; nous trouverons

$$\frac{\partial\Theta}{\partial\rho}d\rho+\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1}d\mu_1+\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2}d\mu_2+\ldots+\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n}d\mu_n=d\Pi.$$

Multiplions les deux membres de cette égalité par $\frac{1}{\rho}d\rho$ et ajoutons membre à membre le résultat obtenu et l'égalité (25); nous trouverons l'égalité

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\rho}(d\rho)^2+\frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1}d\rho\,d\mu_1+\frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2}d\rho\,d\mu_2+\ldots+\frac{2}{\rho}\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n}d\rho\,d\mu_n + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}(d\mu_1)^2+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}(d\mu_2)^2+\ldots+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}(d\mu_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}d\mu_i\,d\mu_j=\frac{1}{\rho}d\Pi\,d\rho.$$

Or le premier membre de cette égalité n'est autre chose que ce que devient la forme quadratique (1) lorsque l'on prend

$$X=d\rho,\qquad Y_1=d\mu_1,\qquad Y_2=d\mu_2,\qquad\ldots,\qquad Y_n=d\mu_n,$$

valeurs qui vérifient l'égalité (2); ce premier membre est donc positif et l'on peut écrire

$$(27)\qquad d\Pi\,d\rho>0,$$

inégalité qu'énonce le théorème suivant :

Lorsqu'on passe d'un point à un autre point infiniment voi-

sin au sein d'un mélange fluide soumis à des forces extérieures qui admettent une fonction potentielle unique, la variation subie par la densité est de même signe que la variation subie par la pression.

Imaginons un mélange homogène de composition $(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n)$; à la température T, sous la pression Π, sa densité a la valeur ρ donnée par l'égalité (4); considérons, *sous la même pression* Π, *à la même température* T, un mélange de composition

$$(\mu_1 + d\mu_1, \quad \mu_2 + d\mu_2, \quad \ldots, \quad \mu_n + d\mu_n),$$

$d\mu_1$, $d\mu_2$, ..., $d\mu_n$ ayant les mêmes valeurs que dans les égalités précédentes; ce mélange aura une densité $(\rho + D\rho)$; l'équation (4), différentiée, donnera

$$\frac{\partial\Theta}{\partial\rho} D\rho + \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1} d\mu_1 + \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2} d\mu_2 + \ldots + \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n} d\mu_n = 0,$$

ce qui pourra encore s'écrire

$$\frac{\partial\Theta}{\partial\rho} D\rho\, d\rho + \left(\frac{\partial\Theta}{\partial\mu_1} d\mu_1 + \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_2} d\mu_2 + \ldots + \frac{\partial\Theta}{\partial\mu_n} d\mu_n\right) d\rho = 0.$$

En vertu des égalités (3) et (26), cette égalité entraîne l'inégalité

$$D\rho\, d\rho > 0,$$

qui, jointe à l'inégalité (27), donne l'inégalité

$$D\rho\, d\Pi > 0. \tag{28}$$

Cette inégalité conduit au théorème suivant :

Au sein d'un mélange de fluides en équilibre sous l'action de forces qui admettent une fonction potentielle unique, prenons un point P *où la pression a une certaine valeur* Π *et où la composition est* $(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n)$; *prenons ensuite un second point* P', *infiniment voisin du point* P, *où la pression ait une valeur* Π', *supérieure à* Π; *en ce point, la composition du mélange est* $(\mu'_1, \mu'_2, \ldots, \mu'_n)$; *sous la même pression* Π, *le mélange de composition* $(\mu'_1, \mu'_2, \ldots, \mu'_n)$ *aurait une densité plus grande que le mélange de composition* $(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n)$.

C'est le théorème fondamental que MM. Gouy et Chaperon avaient signalé et que nous avions démontré dans des cas moins étendus que celui qui est traité ici.

§ IV. — Conséquence relative au potentiel thermodynamique sous pression constante.

Imaginons un mélange homogène formé de masses M_1, M_2, ..., M_n des fluides 1, 2, ..., n, soumis à la pression Π et porté à la température T; les fluides 1, 2, ..., n y ont des densités partielles ρ_1, ρ_2, ..., ρ_n, et l'on a, en désignant par v le volume du mélange,

$$(29) \qquad M_1 = \rho_1 v, \qquad M_2 = \rho_2 v, \qquad \ldots, \qquad M_n = \rho_n v.$$

Sans changer la pression Π ni la température T, faisons croître les masses M_1, M_2, ..., M_n de quantités arbitraires δM_1, δM_2, ..., δM_n; les égalités (29) donneront

$$\begin{aligned} \delta M_1 &= v\,\delta\rho_1 + \rho_1\,\delta v, \\ \delta M_2 &= v\,\delta\rho_2 + \rho_2\,\delta v, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \delta M_n &= v\,\delta\rho_n + \rho_n\,\delta v, \end{aligned}$$

égalités qui peuvent encore s'écrire

$$(30) \qquad \left\{ \begin{aligned} \delta M_1 &= v\,\delta\rho_1 + \frac{M_1}{v}\,\delta v, \\ \delta M_2 &= v\,\delta\rho_2 + \frac{M_2}{v}\,\delta v, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \delta M_n &= v\,\delta\rho_n + \frac{M_n}{v}\,\delta v. \end{aligned} \right.$$

Considérons la quantité *essentiellement positive*

$$J = \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}(\delta\rho_1)^2 + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}(\delta\rho_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}(\delta\rho_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_i\,\partial\rho_j}\,\delta\rho_i\,\delta\rho_j$$

qui peut encore s'écrire

$$(31) \qquad \left\{ \begin{aligned} J = &\left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}\,\delta\rho_1 + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1\partial\rho_2}\,\delta\rho_2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1\partial\rho_n}\,\delta\rho_n\right]\delta\rho_1 \\ &+ \left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2\partial\rho_1}\,\delta\rho_1 + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}\,\delta\rho_2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2\partial\rho_n}\,\delta\rho_n\right]\delta\rho_2 \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+ \left[\frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n\partial\rho_1}\,\delta\rho_1 + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n\partial\rho_2}\,\delta\rho_2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}\,\delta\rho_n\right]\delta\rho_n. \end{aligned} \right.$$

Considérons la fonction $F_1(M_1, M_2, \ldots, M_n, \Pi, T)$ définie par la première égalité (5) du Chapitre III. Nous avons [Chap. III, égalité (12)]

$$F_1(M_1, M_2, \ldots, M_n, \Pi, T) = \frac{\partial}{\partial \rho_1}[\rho\xi(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T)].$$

Les variations $\delta\rho_1, \delta\rho_2, \ldots, \delta\rho_n$ des densités ayant lieu sous pression constante et à température constante, nous aurons

$$(32)\quad \left\{\begin{array}{l}
\dfrac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1^2}\delta\rho_1 + \dfrac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1\partial\rho_n}\delta\rho_2 + \ldots + \dfrac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_1\partial\rho_n}\delta\rho_n = \dfrac{\partial F_1}{\partial M_1}\delta M_1 + \dfrac{\partial F_1}{\partial M_2}\delta M_2 + \ldots + \dfrac{\partial F_1}{\partial M_n}\delta M_n, \\
\qquad \text{et, semblablement,} \\
\dfrac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2\partial\rho_1}\delta\rho_1 + \dfrac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2^2}\delta\rho_2 + \ldots + \dfrac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_2\partial\rho_n}\delta\rho_n = \dfrac{\partial F_2}{\partial M_1}\delta M_1 + \dfrac{\partial F_2}{\partial M_2}\delta M_2 + \ldots + \dfrac{\partial F_2}{\partial M_n}\delta M_n, \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\dfrac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n\partial\rho_1}\delta\rho_1 + \dfrac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n\partial\rho_2}\delta\rho_2 + \ldots + \dfrac{\partial^2(\rho\xi)}{\partial\rho_n^2}\delta\rho_n = \dfrac{\partial F_n}{\partial M_1}\delta M_1 + \dfrac{\partial F_n}{\partial M_2}\delta M_2 + \ldots + \dfrac{\partial F_n}{\partial M_n}\delta M_n.
\end{array}\right.$$

Les égalités (30), (31), (32) permettent d'écrire

$$(33)\quad \left\{\begin{array}{l}
J = \left(\dfrac{\partial F_1}{\partial M_1}\delta M_1 + \dfrac{\partial F_1}{\partial M_2}\delta M_2 + \ldots + \dfrac{\partial F_1}{\partial M_n}\delta M_n\right)\left(\dfrac{1}{v}\delta M_1 - \dfrac{M_1}{v^2}\delta v\right) \\
\quad + \left(\dfrac{\partial F_2}{\partial M_1}\delta M_1 + \dfrac{\partial F_2}{\partial M_2}\delta M_2 + \ldots + \dfrac{\partial F_2}{\partial M_n}\delta M_n\right)\left(\dfrac{1}{v}\delta M_2 - \dfrac{M_2}{v^2}\delta v\right) \\
\quad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\quad + \left(\dfrac{\partial F_n}{\partial M_1}\delta M_1 + \dfrac{\partial F_n}{\partial M_2}\delta M_2 + \ldots + \dfrac{\partial F_n}{\partial M_n}\delta M_n\right)\left(\dfrac{1}{v}\delta M_n - \dfrac{M_n}{v^2}\delta v\right).
\end{array}\right.$$

Soit $\mathcal{J}(M_1, M_2, \ldots, M_n, \Pi, T)$ le potentiel thermodynamique du mélange considéré, sous la pression constante Π, à la température T; nous aurons [Chap. III, égalités (5)]

$$F_1 = \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial M_1}, \qquad F_2 = \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial M_2}, \qquad \ldots, \qquad F_n = \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial M_n},$$

en sorte que l'égalité (33) pourra s'écrire, on le voit aisément,

$$(34)\quad \left\{\begin{array}{l}
J = \dfrac{1}{v}\left[\dfrac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial M_1^2}(\delta M_1)^2 + \dfrac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial M_2^2}(\delta M_2)^2 + \ldots + \dfrac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial M_n^2}(\delta M_n)^2 + 2\sum_{ij}\dfrac{\partial^2 \mathcal{J}}{\partial M_i\partial M_j}\delta M_i\,\delta M_j\right] \\
\qquad - \dfrac{1}{v^2}\left[\left(M_1\dfrac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2\dfrac{\partial F_2}{\partial M_1} + \ldots + M_n\dfrac{\partial F_n}{\partial M_1}\right)\delta M_1\right. \\
\qquad\qquad + \left(M_1\dfrac{\partial F_1}{\partial M_2} + M_2\dfrac{\partial F_2}{\partial M_2} + \ldots + M_n\dfrac{\partial F_n}{\partial M_2}\right)\delta M_2 \\
\qquad\qquad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\qquad\qquad \left. + \left(M_1\dfrac{\partial F_1}{\partial M_n} + M_2\dfrac{\partial F_2}{\partial M_n} + \ldots + M_n\dfrac{\partial F_n}{\partial M_n}\right)\delta M_n\right]\delta v.
\end{array}\right.$$

Mais on a [Chap. III, égalités (8)]

$$M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_1} + \ldots + M_n \frac{\partial F_n}{\partial M_1} = 0,$$
$$M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_2} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_2} + \ldots + M_n \frac{\partial F_n}{\partial M_2} = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_n} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_n} + \ldots + M_n \frac{\partial F_n}{\partial M_n} = 0.$$

L'égalité (34) se réduit donc à

$$J = \frac{1}{v}\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_1^2}(\delta M_1)^2 + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_2^2}(\delta M_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_n^2}(\delta M_n)^2 + 2\sum_{ij} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_i\, \partial M_j}\delta M_i\, \delta M_j\right],$$

La quantité J étant positive, sauf dans le cas où $\delta\rho_1 = 0$, $\delta\rho_2 = 0, \ldots, \delta\rho_n = 0$, il en est de même du second membre; les quantités $\delta M_1, \delta M_2, \ldots, \delta M_n$ étant arbitraires, on arrive ainsi au théorème suivant :

La forme quadratique

$$(35) \qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2\sum_{ij} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_i\, \partial M_j} X_i X_j$$

n'est jamais négative; elle n'est égale à zéro que dans le cas où

$$(36) \qquad \frac{X_1}{M_1} = \frac{X_2}{M_2} = \ldots = \frac{X_n}{M_n}.$$

Parmi les conséquences de ce théorème, nous signalerons particulièrement la suivante :

Les quantités

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_1^2} = \frac{\partial F_1}{\partial M_1}, \qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_2^2} = \frac{\partial F_2}{\partial M_2}, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_n^2} = \frac{\partial F_n}{\partial M_n}$$

sont toujours positives.

Considérons le cas où deux substances seulement sont mélangées; la forme (35) pourra s'écrire

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_1^2} X_1^2 + 2\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_1\, \partial M_2} X_1 X_2 + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial M_2^2} X_2^2$$

ou encore

$$(37)\qquad \frac{\partial F_1}{\partial M_1} X_1^2 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial M_2} + \frac{\partial F_2}{\partial M_1}\right) X_1 X_2 + \frac{\partial F_2}{\partial M_2} X_2^2.$$

Posons

$$(38)\qquad s = \frac{M_2}{M_1}.$$

On sait que les fonctions F_1 et F_2 pourront s'exprimer en fonctions des seules variables s, Π, T, et l'on aura

$$\frac{\partial F_1}{\partial M_1} = \frac{\partial F_1}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial M_1}, \qquad \frac{\partial F_1}{\partial M_2} = \frac{\partial F_1}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial M_2},$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial M_1} = \frac{\partial F_2}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial M_1}, \qquad \frac{\partial F_2}{\partial M_2} = \frac{\partial F_2}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial M_2}.$$

D'ailleurs l'égalité (38) donne

$$\frac{\partial s}{\partial M_1} = -\frac{s}{M_1}, \qquad \frac{\partial s}{\partial M_2} = \frac{1}{M_1}.$$

La forme (37) peut donc s'écrire

$$-\frac{s}{M_1}\frac{\partial F_1}{\partial s} X_1^2 + \frac{1}{M_1}\left(\frac{\partial F_1}{\partial s} - s\frac{\partial F_2}{\partial s}\right) X_1 X_2 + \frac{1}{M_1}\frac{\partial F_2}{\partial s} X_2^2.$$

L'égalité [Chap. III, égalité (16)]

$$\frac{\partial F_1}{\partial s} + s\frac{\partial F_2}{\partial s} = 0$$

permet de donner de cette forme les deux expressions équivalentes

$$\frac{1}{M_1}\frac{\partial F_2}{\partial s}[X_2 - X_1 s]^2,$$

$$-\frac{s}{M_1}\frac{\partial F_1}{\partial s}[X_2 - X_1 s]^2.$$

Sauf dans le cas particulier où l'on aurait

$$\frac{X_1}{M_1} = \frac{X_2}{M_2},$$

c'est-à-dire

$$X_2 - X_1 s = 0,$$

cette forme doit être positive; on arrive ainsi au théorème suivant :

Dans un mélange de deux substances, de concentration $s = \frac{M_2}{M_1}$, *la quantité*

$$\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

est toujours positive; la quantité

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s}$$

est toujours négative.

Ce théorème joue un rôle fondamental dans la Mécanique chimique; on en déduit la stabilité de l'équilibre d'une dissolution saturée en présence du sel solide, d'une dissolution en présence de la vapeur saturée du dissolvant ou au contact du dissolvant congelé; les divers déplacements d'équilibre qui se rapportent à ces cas; l'abaissement du point de congélation d'un liquide, de la tension de vapeur d'un liquide, par la présence, au sein de ce liquide, d'un corps dissous; nous avons donné pour la première fois ces inégalités en 1886 (¹).

Nous allons faire usage de ces inégalités pour démontrer, dans le cas d'un mélange de deux substances, la proposition qui a été établie d'une manière générale à la fin du paragraphe précédent.

Nous avons, en tout point d'un mélange de deux substances, soumis à l'action de forces extérieures qui admettent une fonction potentielle V [Chap. III, égalités (17)],

$$V + F_2 + \gamma_2 = 0.$$

Cette égalité, différentiée, donne

$$dV + \frac{\partial F_2}{\partial s} ds + \frac{\partial F_2}{\partial \Pi} d\Pi = 0. \tag{39}$$

Considérons un mélange formé des masses M_1, M_2 des fluides 1

(¹) *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 35 et 36. Paris, 1886.

et 2; sous la pression Π, à la température T, il occupe un volume v, et l'on a

$$v = \frac{\partial \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi}$$

et

$$\frac{\partial v}{\partial M_2} = \frac{\partial F_2}{\partial \Pi}. \tag{40}$$

Soit $\sigma(s, \Pi, T)$ le volume spécifique du susdit mélange; nous aurons

$$v = (M_1 + M_2)\sigma$$

et

$$\frac{\partial v}{\partial M_2} = \sigma + (M_1 + M_2)\frac{\partial \sigma}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial M_2}$$

ou, à cause de l'égalité (38),

$$\frac{\partial v}{\partial M_2} = \sigma + (1 + s)\frac{\partial \sigma}{\partial s}. \tag{41}$$

Les égalités (39), (40) et (41) donnent

$$dV + \frac{\partial F_2}{\partial s} ds + \left[\sigma + (1 + s)\frac{\partial \sigma}{\partial s}\right] d\Pi = 0.$$

Si l'on observe que l'on a

$$dV + \sigma d\Pi = 0,$$

cette égalité se réduit à

$$\frac{\partial F_2}{\partial s} ds = -(1 + s)\frac{\partial \sigma}{\partial s} d\Pi. \tag{42}$$

Cette égalité (42) donne le théorème suivant :

Si, lorsque la pression est maintenue constante, le volume spécifique d'un mélange varie en sens inverse de la concentrations du mélange, d'un point à l'autre du mélange, la concentration varie dans le même sens que la pression, et vice versa.

Lorsque le corps dissous 2 est un corps non volatil et que le dissolvant 1 est un corps volatil, les lois de la vaporisation de la dissolution permettent, comme nous le verrons dans une autre partie de ce travail, le calcul approché de $\frac{\partial F_2}{\partial s}$; la relation (42) se

confond alors avec la relation trouvée par MM. Gouy et Chaperon; elle permet de calculer les variations de la concentration au sein d'une dissolution soumise à l'action de la pesanteur; ces variations sont très faibles.

MM. Gouy et Chaperon ont calculé les variations de concentration pour quatre solutions et pour une hauteur de 100^m; ils ont trouvé les nombres suivants :

	Concentration au fond.	Concentration à la surface.	Différence.
Iodure de cadmium.. ...	0,166	0,153	0,013
Nitrate de sodium.....	0,20	0,196	0,004
Sel marin.....	0,11	0,1095	0,005
Sucre.....	0,55	0,546	0,004

§ V. — Autre conséquence, analogue à la précédente.

Envisageons les égalités [Chap. III, égalités (11)]

$$(43)\quad \begin{cases} F_1(\rho, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n) = \zeta + \rho\dfrac{\partial\zeta}{\partial\rho} + (1-\mu_1)\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_1} - \mu_2\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_2} - \ldots - \mu_n\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}, \\ F_2(\rho, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n) = \zeta + \rho\dfrac{\partial\zeta}{\partial\rho} - \mu_1\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_1} + (1-\mu_2)\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_2} - \ldots - \mu_n\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_n}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ F_n(\rho, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n) = \zeta + \rho\dfrac{\partial\zeta}{\partial\rho} - \mu_1\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_1} - \mu_2\dfrac{\partial\zeta}{\partial\mu_2} - \ldots + (1-\mu_n)\dfrac{\partial\zeta}{\partial u_n}. \end{cases}$$

De la première, nous déduisons sans peine

$$\begin{aligned} &\frac{\partial F_1}{\partial\mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial F_1}{\partial\mu_2}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial F_1}{\partial\mu_n}\delta\mu_n \\ &= \rho\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_2}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_n}\delta\mu_n\right) \\ &\quad + \left[(1-\mu_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1^2} - \mu_2\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1\,\partial\mu_2} - \ldots - \mu_n\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1\,\partial\mu_n}\right]\delta\mu_1 \\ &\quad + \left[(1-\mu_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1\,\partial\mu_2} - \mu_2\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_2^2} - \ldots - \mu_n\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_2\,\partial\mu_n}\right]\delta\mu_2 \\ &\quad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\quad + \left[(1-\mu_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1\,\partial\mu_n} - \mu_2\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_2\,\partial\mu_n} \ldots - \mu_n\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_n^2}\right]\delta\mu_n \end{aligned}$$

Les $(n-1)$ autres égalités (43) nous fournissent $(n-1)$ autres égalités analogues.

Considérons ces n égalités. Multiplions les deux membres de la première par $\delta\mu_1$, les deux membres de la seconde par $\delta\mu_2$, ..., les deux membres de la dernière par $\delta\mu_n$, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus; nous trouvons sans peine l'égalité suivante

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial F_1}{\partial \mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial F_1}{\partial \mu_2}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial F_1}{\partial \mu_n}\delta\mu_n\right)\delta\mu_1 \\
&+\left(\frac{\partial F_2}{\partial \mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial F_2}{\partial \mu_2}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial F_2}{\partial \mu_n}\delta\mu_n\right)\delta\mu_2 \\
&+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&+\left(\frac{\partial F_n}{\partial \mu_1}\delta\mu_1 + \frac{\partial F_n}{\partial \mu_n}\delta\mu_2 + \ldots + \frac{\partial F_n}{\partial \mu_n}\delta\mu_n\right)\delta\mu_n \\
=\ &\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1^2}(\delta\mu_1)^2 + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_2^2}(\delta\mu_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_n^2}(\delta\mu_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}\delta\mu_i\,\delta\mu_j \\
&+\Bigg[\left(\rho\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_1} - \mu_1\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1^2} - \mu_2\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1\,\partial\mu_2} - \ldots - \mu_n\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1\,\partial\mu_n}\right)\delta\mu_1 \\
&+\left(\rho\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_2} - \mu_1\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_2\,\partial\mu_1} - \mu_2\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_2^2} - \ldots - \mu_n\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_2\,\partial\mu_n}\right)\delta\mu_2 \\
&+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&+\left(\rho\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial\mu_n} - \mu_1\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_n\,\partial\mu_1} - \mu_2\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_n\,\partial\mu_2} - \ldots - \mu_n\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_n^2}\right)\delta\mu_n\Bigg](\delta\mu_1 + \delta\mu_2 + \ldots + \delta\mu_n).
\end{aligned}$$

Mais on a identiquement

$$\delta\mu_1 + \delta\mu_2 + \ldots + \delta\mu_n = 0.$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire

$$(44)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial F_1}{\partial \mu_1}(\delta\mu_1)^2 + \frac{\partial F_2}{\partial \mu_2}(\delta\mu_2)^2 + \ldots + \frac{\partial F_n}{\partial \mu_n}(\delta\mu_n)^2 + \sum_{ij}\left(\frac{\partial F_i}{\partial \mu_j} + \frac{\partial F_j}{\partial \mu_i}\right)\delta\mu_i\,\delta\mu_j \\
&= \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1^2}(\delta\mu_1)^2 + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_2^2}(\delta\mu_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_n^2}(\delta\mu_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}\delta\mu_i\,\delta\mu_j.
\end{aligned}\right.$$

Or nous avons vu (Chap. III, § 2) que la forme quadratique homogène

$$(45)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{1}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\rho}X^2 + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\mu_1}XY_1 + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\mu_2}XY_2 + \ldots + \frac{2}{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\mu_n}XY_n \\
&+\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_1^2}Y_1^2 + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_2^2}Y_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_n^2}Y_n^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2(\rho\zeta)}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}Y_iY_j.
\end{aligned}\right.$$

dans laquelle X est une variable arbitraire, tandis que les variables $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ sont liées par la relation $Y_1 + Y_2 + \ldots + Y_n = 0$, est une forme déterminée positive.

Dans cette forme (45), faisons

$$X = 0,$$
$$Y_1 = \delta\mu_1, \qquad Y_2 = \delta\mu_2, \qquad \ldots, \qquad Y_n = \delta\mu_n,$$

ce qui est permis, puisque l'on a

$$\delta\mu_1 + \delta\mu_2 + \ldots + \delta\mu_n = 0,$$

et la forme (45) se réduira à

$$\rho\left[\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1^2}(\delta\mu_1)^2 + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_2^2}(\delta\mu_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_n^2}(\delta\mu_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}\delta\mu_i\,\delta\mu_j\right].$$

On a donc

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_1^2}(\delta\mu_1)^2 + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_2^2}(\delta\mu_2)^2 + \ldots + \frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_n^2}(\delta\mu_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\mu_i\,\partial\mu_j}\delta\mu_i\,\delta\mu_j > 0$$

et, par conséquent, en vertu de l'égalité (44),

$$\frac{\partial F_1}{\partial\mu_1}(\delta\mu_1)^2 + \frac{\partial F_2}{\partial\mu_2}(\delta\mu_2)^2 + \ldots + \frac{\partial F_n}{\partial\mu_n}(\delta\mu_n)^2 + \sum_{ij}\left(\frac{\partial F_i}{\partial\mu_j} + \frac{\partial F_j}{\partial\mu_i}\right)\delta\mu_i\,\delta\mu_j > 0,$$

les quantités $\delta\mu_1, \delta\mu_2, \ldots, \delta\mu_n$ étant seulement assujetties à vérifier l'égalité

$$\delta\mu_1 + \delta\mu_2 + \ldots + \delta\mu_n = 0.$$

D'où la proposition suivante :

La forme quadratique

$$(46)\qquad \frac{\partial F_1}{\partial\mu_1}Y_1^2 + \frac{\partial F_2}{\partial\mu_2}Y_2^2 + \ldots + \frac{\partial F_n}{\partial\mu_n}Y_n^2 + \sum_{ij}\left(\frac{\partial F_i}{\partial\mu_j} + \frac{\partial F_j}{\partial\mu_i}\right)Y_iY_j,$$

dans laquelle les variables $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ *sont liées seulement par la relation*

$$(47)\qquad Y_1 + Y_2 + \ldots + Y_n = 0$$

est une forme déterminée positive.

Cette proposition est tout à fait analogue à celle que nous avons obtenue au paragraphe précédent; nous n'en ferons point usage; elle n'a pour nous qu'un intérêt historique et critique.

M. Gibbs a annoncé [1] que la condition de stabilité imposée à l'équilibre d'un mélange homogène exigeait que l'on eût les inégalités

$$(48)\qquad \frac{\partial F_1}{\partial \mu_1} > 0, \qquad \frac{\partial F_2}{\partial \mu_2} > 0, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial F_n}{\partial \mu_n} > 0.$$

Si les variables $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ n'étaient pas liées par l'égalité (47), les inégalités (48) découleraient, en effet, de la condition précédente; mais l'existence de l'égalité (47) ne permet pas cette déduction.

Prenons, par exemple, le cas où le mélange ne renferme que deux substances; l'égalité (47) se réduit alors à

$$Y_1 + Y_2 = 0$$

et la forme (46) devient

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \mu_1} + \frac{\partial F_2}{\partial \mu_2} - \frac{\partial F_1}{\partial \mu_2} - \frac{\partial F_2}{\partial \mu_1}\right) Y_1^2.$$

Pour qu'elle soit positive, il faut et il suffit que l'on ait

$$\frac{\partial F_1}{\partial \mu_1} + \frac{\partial F_2}{\partial \mu_2} > \frac{\partial F_1}{\partial \mu_2} + \frac{\partial F_2}{\partial \mu_1};$$

il n'est pas nécessaire, pour cela, que l'on ait

$$\frac{\partial F_1}{\partial \mu_1} > 0, \qquad \frac{\partial F_2}{\partial \mu_2} > 0.$$

Le résultat énoncé par M. J. Willard Gibbs n'est donc pas démontré; c'est, sans doute, une des rares inexactitudes que l'on relèverait dans le bel Ouvrage du savant professeur.

---

[1] J.-W. Gibbs, *On the equilibrium, etc.*, p. 167, inégalités (167), (168), (169); *Thermodynamische Studien*, p. 131, mêmes inégalités.

CHAPITRE VI.

LE MOUVEMENT DES FLUIDES MÉLANGÉS.

§ I. — Équations du mouvement de fluides mélangés.

Nous allons, dans ce Chapitre, nous occuper des mouvements que peuvent prendre divers fluides lorsqu'ils sont mélangés entre eux. Nous ferons usage, pour mettre ce problème en équations, d'une proposition fondamentale de Thermodynamique, qui constitue une généralisation du principe de d'Alembert, et que nous avons établie ailleurs [1]; nous nous limiterons, d'ailleurs, au cas où les frottements sont nuls dans le système.

Voici quel est, dans ce cas, l'énoncé de la susdite proposition :

Prenons le système avec l'état, les vitesses, les accélérations qu'il possède à l'instant t; les forces extérieures, les forces d'inertie, la température en chaque point sont déterminées; donnons au système une modification *virtuelle;* dans cette modification, les forces extérieures effectuent un travail $d\mathfrak{T}_e$; les forces d'inertie fournissent un travail $d\tau$; le potentiel thermodynamique interne une variation $\delta\mathfrak{F}$; entre ces quantités, on a la relation

$$d\mathfrak{T}_e + d\tau - \delta\mathfrak{F} = 0. \tag{1}$$

Cette relation suppose essentiellement que, dans la modification virtuelle, chaque point matériel, en changeant de place ou d'état, a gardé une température invariable.

Calculons le travail $d\tau$ des forces d'inertie.

Au point géométrique (x, y, z) se trouve, à l'instant t, un point matériel de chacun des fluides $1, 2, \ldots, n$. Le point du fluide i qui se trouve en (x, y, z) à l'instant a une vitesse dont les composantes sont u_i, v_i, w_i et une accélération dont les composantes sont g_i, h_i, k_i.

Le travail virtuel des forces d'inertie a pour valeur

$$d\tau = -\int \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i (g_i \delta_i x + h_i \delta_i y + k_i \delta_i z)\, dv. \tag{2}$$

---

[1] *Commentaire aux principes de la Thermodynamique,* 3e Partie.

On sait d'ailleurs que l'on a

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} g_i &= \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial u_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial u_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial u_i}{\partial z},\\ h_i &= \frac{\partial v_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial v_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial v_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial v_i}{\partial z},\\ k_i &= \frac{\partial w_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial w_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial w_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial w_i}{\partial z}. \end{aligned}\right.$$

Les égalités (2) et (3) donnent

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} d\tau = -\int dv \sum_{i=1}^{i=n}\rho_i \Bigg[&\left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial u_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial u_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)\delta_i x\\ &+\left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial v_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial v_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial v_i}{\partial z}\right)\delta_i y\\ &+\left(\frac{\partial w_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial w_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial w_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial w_i}{\partial z}\right)\delta_i z\Bigg]. \end{aligned}\right.$$

L'expression de $\delta\mathcal{F}$ diffère légèrement de l'expression donnée au § IV du Chapitre II; en effet, en chaque point, la fonction ξ dépend de la température T au même point; dans les questions d'équilibre, la température étant uniforme et constante, nous avions pu laisser de côté cette variable; il n'en est plus de même dans les questions relatives au mouvement.

L'égalité (53) du Chapitre II devra être remplacée par l'égalité

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} \delta\Big[(\rho_1+\rho_2+\ldots+\rho_n)\xi\Big] = &\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta\rho_1 + \left(\xi - \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\right)\delta\rho_2 + \ldots\\ &+\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right)\delta\rho_n + \rho\frac{\partial\xi}{\partial T}\delta T. \end{aligned}\right.$$

Mais, au point (x, y, z) où, à l'instant final de la modification virtuelle, la température est $(T+\delta T)$, se trouve un point matériel de chacun des fluides $1, 2, \ldots, n$. Chacun d'eux a, par hypothèse, été déplacé sans variation de température. Or le point matériel appartenant au fluide i avait, avant le déplacement, les coordonnées

$$x - \delta_i x,\quad y - \delta_i y,\quad z - \delta_i z,$$

et sa température était

$$T - \left(\frac{\partial T}{\partial x}\delta_i x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_i y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_i z\right).$$

On a donc

$$\delta T = -\left(\frac{\partial T}{\partial x}\delta_i x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_i y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_i z\right).$$

Cette égalité doit avoir lieu quel que soit l'indice i; les déplacements virtuels $(\delta_1 x, \delta_1 y, \delta_1 z)$, $(\delta_2 x, \delta_2 y, \delta_2 z)$, ..., $(\delta_n x, \delta_n y, \delta_n z)$ ne peuvent donc pas être quelconques; ils doivent être tels que l'on ait en tout point

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial T}{\partial x}\delta_1 x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_1 y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_1 z \\ &= \frac{\partial T}{\partial x}\delta_2 x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_2 y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_2 z \\ &= \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ &= \frac{\partial T}{\partial x}\delta_n x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_n y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_n z. \end{aligned}\right.$$

Moyennant ces conditions (6), l'égalité (5) peut s'écrire

$$\begin{aligned} \delta[(\rho_1+\rho_2+\dots+\rho_n)\xi] = {} & \left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta\rho_1 + \rho_1\frac{\partial\xi}{\partial T}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\delta_1 x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_1 y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_1 z\right) \\ & + \left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2}\right)\delta\rho_2 + \rho_2\frac{\partial\xi}{\partial T}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\delta_2 x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_2 y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_2 z\right) \\ & + \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ & + \left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right)\delta\rho_n + \rho_n\frac{\partial\xi}{\partial T}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\delta_n x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_n y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_n z\right). \end{aligned}$$

Cette égalité, jointe aux égalités (54) du Chapitre II, permet d'écrire

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{F} = -\int dv \sum_{i=1}^{i=n} \Big\{ & \left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_i}\right)\left[\frac{\partial(\rho_i\delta_i x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_i\delta_i y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho_i\delta_i z)}{\partial z}\right] \\ & + \rho_i\frac{\partial\xi}{\partial T}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\delta_i x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_i y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_i z\right)\Big\} \\ & - \mathbf{S}\,\rho\xi\,[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS. \end{aligned}$$

Une intégration par parties transforme cette égalité en

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned} \delta\mathcal{F} = \int dv \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \Big\{ & \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_i}\right) - \frac{\partial\xi}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}\right]\delta_i x \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_i}\right) - \frac{\partial\xi}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial y}\right]\delta_i y \\ & - \left[\frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_i}\right) - \frac{\partial\xi}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial z}\right]\delta_i z\Big\} \\ & + \mathbf{S}\,\rho\left(\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1} + \rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2} + \dots + \rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right) \\ & \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS. \end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (4), (7) et de l'égalité (47) du Chapitre II, l'égalité (1) deviendra

$$
(8)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\int dv \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \Bigg\{ \left[X_i - \frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) + \frac{\partial \xi}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial u_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial u_i}{\partial x} - v_i \frac{\partial u_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial u_i}{\partial z}\right] \delta_i x \\
&\qquad + \left[Y_i - \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) + \frac{\partial \xi}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial v_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial v_i}{\partial y} - v_i \frac{\partial v_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial v_i}{\partial z}\right] \delta_i y \\
&\qquad + \left[Z_i - \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) + \frac{\partial \xi}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\partial w_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial w_i}{\partial z} - v_i \frac{\partial w_i}{\partial z} - w_i \frac{\partial w_i}{\partial z}\right] \delta_i z \Bigg\} \\
&+ S\left[\Pi - \rho\left(\rho_1 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2} + \ldots + \rho_n \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n}\right)\right] \\
&\qquad\qquad \times \left[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z\right] dS
\end{aligned}
\right.
$$

Dans cette égalité, les quantités $\delta_i x$, $\delta_i y$, $\delta_i z$ ne sont pas arbitraires; elles vérifient, en tout point du fluide, les égalités (6), que l'on peut encore écrire

$$
(6\ bis)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{\partial T}{\partial x}\delta_1 x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_1 y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_1 z - \frac{\partial T}{\partial x}\delta_n x - \frac{\partial T}{\partial y}\delta_n y - \frac{\partial T}{\partial z}\delta_n z = 0, \\
&\frac{\partial T}{\partial x}\delta_2 x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_2 y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_2 z - \frac{\partial T}{\partial x}\delta_n x - \frac{\partial T}{\partial y}\delta_n y - \frac{\partial T}{\partial z}\delta_n z = 0, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\frac{\partial T}{\partial x}\delta_{n-1} x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_{n-1} y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_{n-1} z - \frac{\partial T}{\partial x}\delta_n x - \frac{\partial T}{\partial y}\delta_n y - \frac{\partial T}{\partial z}\delta_n z = 0.
\end{aligned}
\right.
$$

Dès lors, le calcul des variations nous apprend qu'il doit exister, à chaque instant t, $(n-1)$ fonctions de $x, y, z, \psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_{n-1}$, telles que l'égalité (8) ait lieu *identiquement* après que l'on a ajouté au premier membre la quantité

$$
\int dv \sum_{i=1}^{i=n-1} \psi_i \left(\frac{\partial T}{\partial x}\delta_i x + \frac{\partial T}{\partial y}\delta_i y + \frac{\partial T}{\partial z}\delta_i z - \frac{\partial T}{\partial x}\delta_n x - \frac{\partial T}{\partial y}\delta_n y - \frac{\partial T}{\partial z}\delta_n z\right).
$$

Ce théorème, on le voit sans peine, peut encore s'énoncer de la manière suivante :

Il doit exister n fonctions de $x, y, z, t, \psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ liées par la relation

$$
(9)\qquad \psi_1 + \psi_2 + \ldots + \psi_n = 0,
$$

telles que l'égalité (8) *ait lieu identiquement si l'on ajoute au*

premier membre la quantité

$$(10)\qquad \int dv \sum_{i=1}^{i=n} \psi_i \left(\frac{\partial T}{\partial x} \delta_i x + \frac{\partial T}{\partial y} \delta_i y + \frac{\partial T}{\partial z} \delta_i z \right).$$

Ce théorème entraîne les propositions suivantes :

Dans un mélange de n fluides en mouvement, on a

1° *En tout point de la surface du fluide,*

$$(11)\qquad \rho \left(\rho_1 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2} + \ldots + \rho_n \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n} \right) = \Pi.$$

2° *En tout point de la masse du fluide,*

$$(12)\qquad \left\{ \begin{aligned} X_i - \frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} + \frac{1}{\rho_i}\psi_i\right)\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial u_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial u_i}{\partial x} - v_i \frac{\partial u_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial u_i}{\partial z} &= 0, \\ Y_i - \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} + \frac{1}{\rho_i}\psi_i\right)\frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial v_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial v_i}{\partial x} - v_i \frac{\partial v_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial v_i}{\partial z} &= 0, \\ Z_i - \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} + \frac{1}{\rho_i}\psi_i\right)\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\partial w_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial w_i}{\partial x} - v_i \frac{\partial w_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial w_i}{\partial z} &= 0. \end{aligned} \right.$$

Ces égalités (12) vont nous conduire à la définition de la pression en un point pris à l'intérieur d'un mélange fluide en mouvement.

Multiplions la première des égalités (12) par $\rho_i dx$, la seconde par $\rho_i dy$, la troisième par $\rho_i dz$; répétons la même opération pour toutes les valeurs 1, 2, ..., n de l'indice i, et ajoutons membre à membre toutes les égalités obtenues; nous trouvons le résultat suivant

$$(13)\qquad \left\{ \begin{aligned} & dx \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \left(X_i - \frac{\partial u_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial u_i}{\partial x} - v_i \frac{\partial u_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial u_i}{\partial z} \right) \\ & + dy \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \left(Y_i - \frac{\partial v_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial v_i}{\partial x} - v_i \frac{\partial v_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial v_i}{\partial z} \right) \\ & + dz \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \left(Z_i - \frac{\partial w_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial w_i}{\partial x} - v_i \frac{\partial w_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial w_i}{\partial z} \right) \\ = \; & dx \left[\rho \frac{\partial \xi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) \right] \\ & + dy \left[\rho \frac{\partial \xi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) \right] \\ & + dz \left[\rho \frac{\partial \xi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) \right]. \end{aligned} \right.$$

Posons [Chap. V, égalité (8)],

$$(14)\qquad H(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T) = \rho\left(\rho_1 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2} + \ldots + \rho_n \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n}\right).$$

Nous aurons évidemment

$$(15)\qquad \left\{\begin{aligned} &\rho \frac{\partial \xi}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) = \frac{\partial H}{\partial x},\\ &\rho \frac{\partial \xi}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) = \frac{\partial H}{\partial y},\\ &\rho \frac{\partial \xi}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) = \frac{\partial H}{\partial z}.\end{aligned}\right.$$

D'après l'égalité (11), en tout point de la *surface* du fluide, la quantité H est égale à la pression; dès lors, nommons *pression en un point* (x, y, z) *de la masse du fluide* la quantité Π définie par l'égalité

$$(11\ bis)\qquad \Pi = H(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T),$$

et les égalités (13) et (15) nous donneront les égalités

$$(16)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial x} &= \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \left(X_i - \frac{\partial u_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial u_i}{\partial x} - v_i \frac{\partial u_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial u_i}{\partial z}\right),\\ \frac{\partial \Pi}{\partial y} &= \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \left(Y_i - \frac{\partial v_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial v_i}{\partial x} - v_i \frac{\partial v_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial v}{\partial z}\right),\\ \frac{\partial \Pi}{\partial z} &= \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \left(Z_i - \frac{\partial w_i}{\partial t} - u_i \frac{\partial w_i}{\partial x} - v_i \frac{\partial w_i}{\partial y} - w_i \frac{\partial w_i}{\partial z}\right).\end{aligned}\right.$$

Revenons aux égalités (12).

Posons [Chap. V, égalités (8)],

$$(17)\qquad K_{ij} = K_{ji} = \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i} + \frac{\partial \xi}{\partial \rho_j} + \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial \rho_j}.$$

Nous aurons

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) = K_{1i}\frac{\partial \rho_1}{\partial x} + K_{2i}\frac{\partial \rho_2}{\partial x} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial \rho_n}{\partial x} + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} + \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial x},$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) = K_{1i}\frac{\partial \rho_1}{\partial y} + K_{2i}\frac{\partial \rho_2}{\partial y} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial \rho_n}{\partial y} + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} + \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial x},$$

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}\right) = K_{1i}\frac{\partial \rho_1}{\partial z} + K_{2i}\frac{\partial \rho_2}{\partial z} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial \rho_n}{\partial z} + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} + \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial z}.$$

Moyennant ces égalités, les égalités (12) deviendront

$$(18)\quad \left\{\begin{aligned}
X_i &= K_{1i}\frac{\partial\rho_1}{\partial x} + K_{2i}\frac{\partial\rho_2}{\partial x} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial\rho_n}{\partial x} - \left(\frac{1}{\rho_i}\psi_i - \rho\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\,\partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial x}\\
&\qquad + \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial u_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial u_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial u_i}{\partial z},\\
Y_i &= K_{1i}\frac{\partial\rho_1}{\partial y} + K_{2i}\frac{\partial\rho_2}{\partial y} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial\rho_n}{\partial y} - \left(\frac{1}{\rho_i}\psi_i - \rho\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\,\partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial y}\\
&\qquad + \frac{\partial v_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial v_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial v_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial v_i}{\partial z},\\
Z_i &= K_{1i}\frac{\partial\rho_1}{\partial z} + K_{2i}\frac{\partial\rho_2}{\partial z} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial\rho_n}{\partial z} - \left(\frac{1}{\rho_i}\psi_i - \rho\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\,\partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial z}\\
&\qquad + \frac{\partial w_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial w_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial w_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial w_i}{\partial z}.
\end{aligned}\right.$$

A ces $3n$ équations, joignons les *n équations de continuité*

$$(19)\quad \frac{\partial\rho_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial\rho_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial\rho_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial\rho_i}{\partial z} + \rho_i\left(\frac{\partial u_i}{\partial x} + \frac{\partial v_i}{\partial y} + \frac{\partial w_i}{\partial z}\right) = 0,$$

et *nous aurons un système de $4n$ équations aux dérivées partielles du premier ordre entre les $(4n+1)$ fonctions inconnues ρ_i, u_i, v_i, w_i, T. Ce système dépend, en outre, de n fonctions auxiliaires $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$, liées seulement par la relation*

$$(9)\qquad \psi_1 + \psi_2 + \ldots + \psi_n = 0.$$

Pour achever la mise en équations du problème, il faudra, par des hypothèses accessoires :

1° *Se donner la forme de $(n-1)$ des fonctions $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$;*

2° *Se donner une relation nouvelle entre les variables ρ_i, u_i, v_i, w_i, T.*

§ II. — Cas où la température du mélange est uniforme et constante.

L'ignorance où nous sommes relativement aux propriétés des fonctions $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ rend impossible, pour le moment, l'étude générale des équations que nous venons d'obtenir. Cette étude, au contraire, peut se poursuivre très complètement dans le cas où les mouvements des divers corps mélangés sont assez lents pour que la température soit uniforme et constante.

Si nous faisons cette hypothèse et si nous supposons, en outre, que la force X_i, Y_i, Z_i admette une fonction potentielle V_i, les équations (12) prendront la forme

$$(20)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial u_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial u_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial u_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho\frac{\partial \xi}{\partial \rho_i} + V_i\right) = 0,\\ &\frac{\partial v_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial v_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial v_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial v_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho\frac{\partial \xi}{\partial \rho_i} + V_i\right) = 0,\\ &\frac{\partial w_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial w_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial w_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho\frac{\partial \xi}{\partial \rho_i} + V_i\right) = 0 \end{aligned}\right.$$

ou encore, en vertu des égalités (12) du Chapitre III,

$$(21)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial u_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial u_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial u_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x}(F_i + V_i) = 0,\\ &\frac{\partial v_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial v_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial v_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial v_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial y}(F_i + V_i) = 0,\\ &\frac{\partial w_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial w_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial w_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z}(F_i + V_i) = 0. \end{aligned}\right.$$

Ces équations ont exactement la même forme que les équations de l'Hydrodynamique d'un fluide unique, telles que les a données Euler; elles peuvent se traiter d'une manière analogue; en particulier, on pourra leur appliquer des transformations toutes semblables à celles par lesquelles Sir W. Thomson démontre le théorème de Lagrange; on sera alors conduit à la proposition suivante :

Un certain espace est occupé par un mélange de fluides dont chacun est en mouvement; chacun d'eux est soumis à un ensemble de forces extérieures admettant une fonction potentielle; les actions intérieures et les frottements sont nuls; enfin LES MOUVEMENTS SONT ASSEZ LENTS POUR QUE LA TEMPÉRATURE DU SYSTÈME DEMEURE UNIFORME ET CONSTANTE.

Dans ces conditions, si les vitesses de l'un quelconque des fluides mélangés admettent un potentiel à un instant quelconque du mouvement, elles en admettent un pendant toute la durée du mouvement; et cela, lors même que les vitesses de quelques-uns ou de tous les autres fluides n'en admettraient pas.

Ainsi, un fluide dont les masses élémentaires sont animées de

mouvements de rotation ne peut, en se diffusant dans un autre fluide dont les masses élémentaires sont privées de mouvements de rotation, communiquer de tels mouvements à ces dernières.

Les équations (20) ont la même forme que les équations hydrodynamiques d'Euler; il est aisé de les transformer de manière à leur donner la forme des équations hydrodynamiques de Lagrange.

A l'instant initial t_0, un point matériel appartenant au fluide i se trouvait au point géométrique (a, b, c); à l'instant t, il se trouve au point géométrique (x_i, y_i, z_i) et sa densité est ρ_i; pour que les lois du mouvement du système de température constante et uniforme soient connues, il faut et il suffit que l'on puisse, étant donnés l'indice i du fluide, les coordonnées initiales a, b, c et l'instant t, calculer les coordonnées x_i, y_i, z_i et la densité ρ_i; les intégrales des équations du mouvement doivent donc être de la forme

$$(22)\qquad \begin{cases} x_i = \alpha_i(a, b, c, t), \\ y_i = \beta_i(a, b, c, t), \\ z_i = \gamma_i(a, b, c, t), \\ \rho_i = R_i(a, b, c, t). \end{cases}$$

Les équations (20) se transforment aisément en

$$(23)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2\alpha_i}{\partial t^2}\dfrac{\partial\alpha_i}{\partial a} + \dfrac{\partial^2\beta_i}{\partial t^2}\dfrac{\partial\beta_i}{\partial a} + \dfrac{\partial^2\gamma_i}{\partial t^2}\dfrac{\partial\gamma_i}{\partial a} + \dfrac{\partial}{\partial a}\left(\xi + \rho\dfrac{\partial\xi}{\partial\rho_i} + V_i\right) = 0, \\ \dfrac{\partial^2\alpha_i}{\partial t^2}\dfrac{\partial\alpha_i}{\partial b} + \dfrac{\partial^2\beta_i}{\partial t^2}\dfrac{\partial\beta_i}{\partial b} + \dfrac{\partial^2\gamma_i}{\partial t^2}\dfrac{\partial\gamma_i}{\partial b} + \dfrac{\partial}{\partial b}\left(\xi + \rho\dfrac{\partial\xi}{\partial\rho_i} + V_i\right) = 0, \\ \dfrac{\partial^2\alpha_i}{\partial t^2}\dfrac{\partial\alpha_i}{\partial c} + \dfrac{\partial^2\beta_i}{\partial t^2}\dfrac{\partial\beta_i}{\partial c} + \dfrac{\partial^2\gamma_i}{\partial t^2}\dfrac{\partial\gamma_i}{\partial c} + \dfrac{\partial}{\partial c}\left(\xi + \rho\dfrac{\partial\xi}{\partial\rho_i} + V_i\right) = 0. \end{cases}$$

Si l'on observe que l'on a

$$(24)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial a}\left(\xi + \rho\dfrac{\partial\xi}{\partial\rho_i}\right) = K_{i1}\dfrac{\partial R_1}{\partial a} + K_{i2}\dfrac{\partial R_2}{\partial a} + \ldots + K_{in}\dfrac{\partial R_n}{\partial a}, \\ \dfrac{\partial}{\partial b}\left(\xi + \rho\dfrac{\partial\xi}{\partial\rho_i}\right) = K_{i1}\dfrac{\partial R_1}{\partial b} + K_{i2}\dfrac{\partial R_2}{\partial b} + \ldots + K_{in}\dfrac{\partial R_n}{\partial b}, \\ \dfrac{\partial}{\partial c}\left(\xi + \rho\dfrac{\partial\xi}{\partial\rho_i}\right) = K_{i1}\dfrac{\partial R_1}{\partial c} + K_{i2}\dfrac{\partial R_2}{\partial c} + \ldots + K_{in}\dfrac{\partial R_n}{\partial c}, \end{cases}$$

on voit que les équations (23) nous fournissent $3n$ équations aux dérivées partielles du second ordre entre les $4n$ fonctions inconnues α_i, β_i, γ_i, R_i; pour achever de déterminer ces fonctions, nous adjoindrons aux équations (23) les n équations de con-

tinuité

$$\frac{\partial(\rho_i D_i)}{\partial t} = 0, \tag{25}$$

dans lesquelles

$$D_i = \begin{vmatrix} \frac{\partial \alpha_i}{\partial a} & \frac{\partial \beta_i}{\partial a} & \frac{\partial \gamma_i}{\partial a} \\ \frac{\partial \alpha_i}{\partial b} & \frac{\partial \beta_i}{\partial b} & \frac{\partial \gamma_i}{\partial b} \\ \frac{\partial \alpha_i}{\partial c} & \frac{\partial \beta_i}{\partial c} & \frac{\partial \gamma_i}{\partial c} \end{vmatrix}. \tag{26}$$

Nous aurons ainsi les équations de la diffusion isothermique sous une forme analogue à celle que Lagrange a donnée aux équations de l'Hydrodynamique.

Il n'est plus possible d'appliquer une semblable transformation aux équations de la diffusion dans le cas général où la température n'est pas uniforme et constante. Il est bien vrai encore, dans ce cas, que si l'on se donne l'indice i d'un fluide et les coordonnées a, b, c d'un point de ce fluide à l'instant initial, les lois du mouvement devront faire connaître l'état de ce point à l'instant t, et, en particulier, sa température; mais, si nous voulons exprimer ce fait par une équation de la forme

$$T = \theta_i(a, b, c, t),$$

il faudra imposer à nos fonctions θ_i la condition suivante :

Quels que soient les indices i et j, on a

$$\theta_i(a, b, c, t) = \theta_j(a', b', c', t)$$

toutes les fois que l'on a

$$\alpha_i(a, b, c, t) = \alpha_j(a', b', c', t),$$
$$\beta_i(a, b, c, t) = \beta_j(a', b', c', t),$$
$$\gamma_i(a, b, c, t) = \gamma_j(a', b', c', t).$$

Cette condition, qui exprime simplement que, en chaque point géométrique (x, y, z), à chaque instant t, la température a une valeur unique, paraît fort difficile à introduire dans les calculs.

Si nous considérons les trois équations (24) relatives à l'un des fluides que nous étudions, et l'équation (25) correspondante, nous pourrons, par la méthode de Cauchy, en donner un système d'intégrales premières; les résultats obtenus conduiront, suivant la voie indiquée par G. Kirchhoff, aux théorèmes fondamentaux

de M. H. von Helmholtz sur la conservation des mouvements tourbillonnaires. Nous pourrons donc énoncer la proposition fondamentale que voici :

Un certain espace est occupé par un mélange de fluides dont chacun est en mouvement; chacun d'eux est soumis à un ensemble de forces extérieures admettant une fonction potentielle; les actions intérieures et les frottements sont nuls; enfin, LES MOUVEMENTS SONT ASSEZ LENTS POUR QUE LA TEMPÉRATURE DU SYSTÈME DEMEURE UNIFORME ET CONSTANTE. *Dans ces conditions, on peut appliquer tous les théorèmes sur la conservation des mouvements tourbillonnaires au mouvement de chacun des fluides considéré isolément.*

§ III. — Cas des gaz parfaits.

Dans les cas particuliers où les fluides mélangés sont des gaz parfaits, l'indépendance des mouvements des divers fluides est encore plus grande.

Dans ce cas, l'égalité (15) du Chapitre I nous donne immédiatement

$$\xi = \frac{1}{\rho}\sum_{i=1}^{i=n} \rho_i [\mathrm{RT}\sigma_i \log \rho_i + \chi_i(\mathrm{T})].$$

De là nous déduisons

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \xi}{\partial \rho_i} &= -\frac{1}{\rho^2}\sum_{i=1}^{i=n} \rho_i [\mathrm{RT}\sigma_i \log \rho_i + \chi_i(\mathrm{T})] \\
&\quad - \frac{1}{\rho}[\mathrm{RT}\sigma_i(1+\log\rho_i) + \chi_i(\mathrm{T})], \\
\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i^2} &= -\frac{2}{\rho^3}\sum_{i=1}^{i=n} \rho_i [\mathrm{RT}\sigma_i \log \rho_i + \chi_i(\mathrm{T})] \\
&\quad - \frac{2}{\rho^2}[\mathrm{RT}\sigma_i(1+\log\rho_i) + \chi_i(\mathrm{T})] + \frac{\mathrm{RT}\sigma_i}{\rho\rho_i}, \\
\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial \rho_j} &= -\frac{2}{\rho^3}\sum_{i=1}^{i=n} \rho_i [\mathrm{RT}\sigma_i \log \rho_i + \chi_i(\mathrm{T})] \\
&\quad - \frac{1}{\rho^2}[\mathrm{RT}\sigma_i(1+\log\rho_i) + \chi_i(\mathrm{T}) + \mathrm{RT}\sigma_j(1+\log\rho_j) + \chi_j(\mathrm{T})].
\end{aligned}$$

Dès lors, d'après la formule (17),

$$\mathrm{K}_{ii} = 2\frac{\partial \xi}{\partial \rho_i} + \rho\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i^2} = \frac{\mathrm{RT}\sigma_i}{\rho_i}, \qquad \mathrm{K}_{ij} = \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i} + \frac{\partial \xi}{\partial \rho_j} + \rho\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial \rho_j} = 0 \quad (i \gtrless j).$$

Les égalités (20) deviennent

$$(27)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial u_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial u_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial u_i}{\partial z} + \frac{RT\sigma_i}{\rho_i}\frac{\partial \rho_i}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} = 0,\\
&\frac{\partial v_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial v_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial v_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial v_i}{\partial z} + \frac{RT\sigma_i}{\rho_i}\frac{\partial \rho_i}{\partial y} + \frac{\partial V_i}{\partial y} = 0,\\
&\frac{\partial w_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial w_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial w_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{RT\sigma_i}{\rho_i}\frac{\partial \rho_i}{\partial z} + \frac{\partial V_i}{\partial z} = 0.
\end{aligned}\right.$$

Or les équations (27) sont précisément celles qui régleraient la détente isothermique du gaz i, s'il existait seul à la place du mélange. Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

Un certain espace est occupé par un mélange de gaz parfaits dont chacun est en mouvement; les actions intérieures et les frottements sont nuls; LES MOUVEMENTS SONT ASSEZ LENTS POUR QUE LA TEMPÉRATURE DU SYSTÈME DEMEURE UNIFORME ET CONSTANTE; *dans ces conditions, chacun des gaz se meut suivant les mêmes lois que s'il était isolé des autres.*

§ IV. — Propagation du son dans un mélange fluide.

La proposition que nous venons d'obtenir entraîne la conséquence suivante :

Si le son se propageait dans un mélange gazeux sans variation de température, chacun des gaz propagerait le son comme s'il existait seul; en sorte que, à partir d'un centre d'ébranlement unique, on observerait n ondes, dont chacune se propagerait avec une vitesse particulière.

L'expérience ne confirme pas cette conclusion; en particulier, dans l'air, on observe une seule vitesse de propagation du son, et non pas deux vitesses, l'une relative à l'oxygène et l'autre à l'azote; ce fait prouve, ce que l'on sait déjà être vrai, que la propagation du son n'est pas un phénomène isothermique.

Ce fait d'expérience que, dans un mélange d'un nombre quelconque de fluides, le son se propage avec une vitesse unique, nous amène à examiner une question dont nous allons, tout d'abord, indiquer l'énoncé :

Nous dirons que les n fluides qui forment un mélange sont animés d'un *mouvement commun* lorsque nous aurons, en tout point

et à tout instant,

$$u_1 = u_2 = \ldots = u_n,$$
$$v_1 = v_2 = \ldots = v_n,$$
$$w_1 = w_2 = \ldots = w_n.$$

Dans un tel mouvement, les points matériels des fluides $1, 2, \ldots, n$, qui, à un instant donné t_0, sont unis ensemble en un même point géométrique, sont aussi unis ensemble, à tout instant t, en un même point géométrique.

Dans un pareil mouvement, on peut considérer le système découpé en éléments, chaque élément étant, pour toute la durée du mouvement, formé par les mêmes masses des fluides $1, 2, \ldots, n$. On peut alors parler de la quantité de chaleur dégagée, pendant un élément de temps, par l'un de ces éléments du système, tandis que cette expression n'aurait aucun sens si les divers fluides mélangés n'étaient pas animés d'un mouvement commun.

En particulier, on pourra admettre que la quantité de chaleur dégagée pendant chaque élément de temps par chacun des systèmes élémentaires est égale à zéro. Les fluides qui forment le mélange seront alors animés d'un *mouvement commun et adiabatique*.

Nous allons prendre un fluide mixte dont les divers éléments soient soustraits à l'action de toute force extérieure; l'état naturel de ce fluide sera alors un état homogène; nous supposerons qu'une perturbation quelconque y engendre un mouvement infiniment petit et *nous allons nous demander si les fluides mélangés pourront être animés d'un mouvement commun et adiabatique, infiniment petit*.

Si un fluide, primitivement homogène, éprouve un mouvement infiniment petit, les quantités

$$\begin{array}{lllll}
u_i, & \dfrac{\partial u_i}{\partial x}, & \dfrac{\partial u_i}{\partial y}, & \dfrac{\partial u_i}{\partial z}, & \dfrac{\partial u_i}{\partial t}, \\
v_i, & \dfrac{\partial v_i}{\partial x}, & \dfrac{\partial v_i}{\partial y}, & \dfrac{\partial v_i}{\partial z}, & \dfrac{\partial v_i}{\partial t}, \\
w_i, & \dfrac{\partial w_i}{\partial x}, & \dfrac{\partial w_i}{\partial y}, & \dfrac{\partial w_i}{\partial z}, & \dfrac{\partial w_i}{\partial t}, \\
 & \dfrac{\partial \rho_i}{\partial x}, & \dfrac{\partial \rho_i}{\partial y}, & \dfrac{\partial \rho_i}{\partial z}, & \dfrac{\partial \rho_i}{\partial t}, \\
 & \dfrac{\partial T}{\partial x}, & \dfrac{\partial T}{\partial y}, & \dfrac{\partial T}{\partial z}, & \dfrac{\partial T}{\partial t}
\end{array}$$

ont des valeurs infiniment petites et nous pourrons, dans les équations, négliger les termes où figure le carré de l'une de ces quantités ou le produit de deux d'entre elles.

Les équations (12), où nous supposons

$$X_i = 0, \qquad Y_i = 0, \qquad Z_i = 0,$$

peuvent alors s'écrire

$$(28)\quad \left\{\begin{aligned}
&K_{1i}\frac{\partial \rho_1}{\partial x} + K_{2i}\frac{\partial \rho_2}{\partial x} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial \rho_n}{\partial x} + \left(\rho\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i\,\partial T} - \frac{\psi_i}{\rho_i}\right)\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial u_i}{\partial t} = 0,\\
&K_{1i}\frac{\partial \rho_1}{\partial y} + K_{2i}\frac{\partial \rho_2}{\partial y} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial \rho_n}{\partial y} + \left(\rho\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i\,\partial T} - \frac{\psi_i}{\rho_i}\right)\frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial v_i}{\partial t} = 0,\\
&K_{1i}\frac{\partial \rho_1}{\partial z} + K_{2i}\frac{\partial \rho_2}{\partial z} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial \rho_n}{\partial z} + \left(\rho\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i\,\partial T} - \frac{\psi_i}{\rho_i}\right)\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial u_i}{\partial t} = 0.
\end{aligned}\right.$$

Les équations (19) peuvent s'écrire

$$(29)\qquad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \rho_i\left(\frac{\partial u_i}{\partial x} + \frac{\partial v_i}{\partial y} + \frac{\partial w_i}{\partial z}\right) = 0.$$

Les égalités (28), différentiées par rapport à t, nous donnent, après suppression des termes infiniment petits du second ordre,

$$(28\ bis)\quad \left\{\begin{aligned}
&K_{1i}\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x\,\partial t} + K_{2i}\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial x\,\partial t} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial^2 \rho_n}{\partial x\,\partial t} + \left(\rho\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i\,\partial T} - \frac{\psi_i}{\rho_i}\right)\frac{\partial^2 T}{\partial x\,\partial t} + \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = 0,\\
&K_{1i}\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial y\,\partial t} + K_{2i}\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial y\,\partial t} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial^2 \rho_n}{\partial y\,\partial t} + \left(\rho\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i\,\partial T} - \frac{\psi_i}{\rho_i}\right)\frac{\partial^2 T}{\partial y\,\partial t} + \frac{\partial^2 v_i}{\partial t^2} = 0,\\
&K_{1i}\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z\,\partial t} + K_{2i}\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z\,\partial t} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial^2 \rho_n}{\partial z\,\partial t} + \left(\rho\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i\,\partial T} - \frac{\psi_i}{\rho_i}\right)\frac{\partial^2 T}{\partial z\,\partial t} + \frac{\partial^2 w_i}{\partial t^2} = 0.
\end{aligned}\right.$$

De même, les égalités (29), différentiées par rapport à x, à y ou à z donnent

$$(29\ bis)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x\,\partial t} + \rho_i\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x} + \frac{\partial v_i}{\partial y} + \frac{\partial w_i}{\partial z}\right) = 0,\\
&\frac{\partial^2 \rho_i}{\partial y\,\partial t} + \rho_i\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x} + \frac{\partial v_i}{\partial y} + \frac{\partial w_i}{\partial z}\right) = 0,\\
&\frac{\partial^2 \rho_i}{\partial z\,\partial t} + \rho_i\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x} + \frac{\partial v_i}{\partial y} + \frac{\partial w_i}{\partial z}\right) = 0.
\end{aligned}\right.$$

Nous avons supposé seulement, jusqu'ici, que le mouvement était infiniment petit; supposons-le maintenant commun aux divers fluides; les quantités u_i, v_i, w_i auront des valeurs indépendantes de l'indice i; représentons ces valeurs par u, v, w.

Les équations (28 *bis*) et (29 *bis*) nous donneront alors les équations

$$\left\{\begin{aligned}
&(\rho_1 K_{1i}+\rho_2 K_{2i}+\ldots+\rho_n K_{ni})\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)+\left(\frac{\psi_i}{\rho_i}-\rho\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\,\partial T}\right)\frac{\partial^2 T}{\partial x\,\partial t}-\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=0,\\
&(\rho_1 K_{1i}+\rho_2 K_{2i}+\ldots+\rho_n K_{ni})\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)+\left(\frac{\psi_i}{\rho_i}-\rho\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\,\partial T}\right)\frac{\partial^2 T}{\partial y\,\partial t}-\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}=0,\\
&(\rho_1 K_{1i}+\rho_2 K_{2i}+\ldots+\rho_n K_{ni})\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)+\left(\frac{\psi_i}{\rho_i}-\rho\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\,\partial T}\right)\frac{\partial^2 T}{\partial z\,\partial t}-\frac{\partial^2 w}{\partial t^2}=0.
\end{aligned}\right.$$

Cherchons à introduire dans ces équations (30) la troisième condition imposée au mouvement du mélange, celle d'être adiabatique.

Soit Δ la dilatation commune éprouvée, pendant le temps dt, par tous les fluides qui composent la masse dm du mélange. Soit δT la variation éprouvée, pendant le même temps, par la température de la masse dm du mélange. *Si la modification est adiabatique,* nous aurons [Chap. V, égalité (13)]

$$(31)\qquad \left(\rho_1\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_1\,\partial T}+\rho_2\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_2\,\partial T}+\ldots+\rho_n\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_n\,\partial T}\right)\Delta=\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}\delta T.$$

Mais nous aurons aussi [Chap. V, égalités (7)]

$$\frac{\delta\rho_1}{\rho_1}=\frac{\delta\rho_2}{\rho_2}=\ldots=\frac{\delta\rho_n}{\rho_n}=-\Delta,$$

en sorte que l'égalité (31) pourra s'écrire

$$(32)\qquad \frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_1\,\partial T}\delta\rho_1+\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_2\,\partial T}\delta\rho_2+\ldots+\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_n\,\partial T}\delta\rho_n+\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}\delta T=0.$$

Nous aurons, d'ailleurs,

$$\delta\rho_i=\left(\frac{\partial\rho_i}{\partial t}+u\frac{\partial\rho_i}{\partial x}+v\frac{\partial\rho_i}{\partial y}+w\frac{\partial\rho_i}{\partial z}\right)dt,$$
$$\delta T=\left(\frac{\partial T}{\partial t}+u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}+w\frac{\partial T}{\partial z}\right)dt$$

ou, en négligeant les infiniment petits du troisième ordre,

$$\delta\rho_i=\frac{\partial\rho_i}{\partial t}dt,$$
$$\delta T=\frac{\partial T}{\partial t}dt.$$

L'égalité (32) devient donc

$$(33)\qquad \frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_1\,\partial T}\frac{\partial\rho_1}{\partial t}+\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_2\,\partial T}\frac{\partial\rho_2}{\partial t}+\ldots+\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_n\,\partial T}\frac{\partial\rho_n}{\partial t}+\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}\frac{\partial T}{\partial t}=0$$

ou bien, en vertu des égalités (29),

$$(34)\qquad \left\{\begin{aligned}&\left(\rho_1\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_1\,\partial T}+\rho_2\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_2\,\partial T}+\ldots+\rho_n\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_n\,\partial T}\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\\&\qquad\qquad-\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}\frac{\partial T}{\partial t}=0.\end{aligned}\right.$$

Différentions cette égalité (34) par rapport à x, y ou z, en négligeant les infiniment petits du second ordre, et nous trouverons les égalités

$$(35)\qquad \left\{\begin{aligned}&\left(\rho_1\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_1\,\partial T}+\rho_2\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_2\,\partial T}+\ldots+\rho_n\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_n\,\partial T}\right)\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)-\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}\frac{\partial^2 T}{\partial x\,\partial t}=0,\\&\left(\rho_1\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_1\,\partial T}+\rho_2\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_2\,\partial T}+\ldots+\rho_n\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_n\,\partial T}\right)\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)-\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}\frac{\partial^2 T}{\partial y\,\partial t}=0,\\&\left(\rho_1\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_1\,\partial T}+\rho_2\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_2\,\partial T}+\ldots+\rho_n\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_n\,\partial T}\right)\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)-\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}\frac{\partial^2 T}{\partial z\,\partial t}=0.\end{aligned}\right.$$

Posons

$$(36)\qquad \frac{\rho_i(\rho_1 K_{1i}+\rho_2 K_{2i}+\ldots+\rho_n K_{ni})\dfrac{\partial^2\xi}{\partial T^2}+\left(\rho\rho_i\dfrac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\,\partial T}-\psi_i\right)\left(\rho_1\dfrac{\partial^2\xi}{\partial\rho_1\,\partial T}+\rho_2\dfrac{\partial^2\xi}{\partial\rho_2\,\partial T}+\ldots+\rho_n\dfrac{\partial^2\xi}{\partial\rho_n\,\partial T}\right)}{\dfrac{\partial^2\xi}{\partial T^2}}$$

et les équations (30) deviendront

$$(37)\qquad \left\{\begin{aligned}&A_i\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)-\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=0,\\&A_i\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)-\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}=0,\\&A_i\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)-\frac{\partial^2 w}{\partial t^2}=0.\end{aligned}\right.$$

Pour que de semblables égalités puissent avoir lieu, il faut et il suffit que A_i *ait une valeur indépendante de l'indice* i.

Nous allons voir que cette condition, jointe à l'égalité

$$(9)\qquad \psi_1+\psi_2+\ldots+\psi_n=0,$$

détermine les fonctions $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$.

Désignons par A la valeur, indépendante, i de A_i. Posons

$$(17)\qquad H(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T) = \rho\left(\rho_1 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial \xi}{\partial \rho_2} + \ldots + \rho_n \frac{\partial \xi}{\partial \rho_n}\right).$$

En remplaçant, dans les égalités (36), les quantités K_{ij} par leurs valeurs déduites des égalités (17), on voit sans peine que ces égalités (36) peuvent s'écrire

$$(38)\qquad \rho_i \frac{\partial H}{\partial \rho_i} \frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2} + \rho_i \frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial T} - \frac{1}{\rho} \psi_i \frac{\partial H}{\partial T} = \rho_i A \frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2}.$$

Ajoutons membre à membre ces n égalités (38), en tenant compte de l'égalité (9), et nous trouverons

$$(39)\qquad \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2} A = \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \left(\frac{\partial H}{\partial \rho_i} \frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2} + \frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial T}\right).$$

A étant déterminé par cette égalité, les égalités (38) nous font connaître les fonctions $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$; si nous posons

$$(40)\qquad J_i = \left(\frac{\partial H}{\partial \rho_i} \frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2} + \frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho_i \partial T}\right),$$

nous aurons

$$(41)\qquad \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial H}{\partial T} \psi_i = \rho_1(J_i - J_1) + \rho_2(J_i - J_2) + \ldots + \rho_n(J_i - J_n).$$

Sous cette forme, on voit clairement que

$$(9)\qquad \psi_1 + \psi_2 + \ldots + \psi_n = 0.$$

Les égalités (41) *déterminent donc la forme que doivent avoir les fonctions* $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$, *pour que les n fluides mélangés puissent être animés d'un mouvement commun, infiniment petit et adiabatique.*

Les équations qui déterminent les composantes d'un pareil mouvement sont les équations (37), où A_i doit être remplacé par A.

Dans le cas où il existe un potentiel des vitesses, $\varphi(x, y, z, t)$, on a

$$u = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad v = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}, \qquad w = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

et les égalités (37), où A_i a une valeur indépendante de x, y, z, t, peuvent s'écrire

$$(42)\quad \frac{\partial}{\partial x}\left(A\Delta\varphi - \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}\right) = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial y}\left(A\Delta\varphi - \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}\right) = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial z}\left(A\Delta\varphi - \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}\right) = 0.$$

Si le fluide est en repos à l'infini, ces équations se transforment en

$$(43)\qquad A\Delta\varphi - \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = 0.$$

Nous avons vu (Chap. V, § II) que A, quantité essentiellement positive, était le quotient du coefficient de détente adiabatique du mélange par la densité totale de ce mélange. L'égalité (43) reproduit donc l'équation bien connue des petits mouvements adiabatiques d'un fluide unique.

§ V. — Détermination des fonctions ψ_i.

L'intérêt de l'étude précédente consiste surtout en ce qu'elle nous conduit à une hypothèse propre à déterminer les fonctions ψ_i.

Nous avons vu que, pour qu'un mélange fluide pût présenter un mouvement commun, infiniment petit et adiabatique, il fallait que les fonctions ψ_i eussent les valeurs déterminées par les égalités (40) et (41); nous sommes alors conduits à formuler l'HYPOTHÈSE suivante :

Dans un mouvement quelconque du mélange fluide, les fonctions ψ_i sont déterminées par les égalités (40) *et* (41).

Dans les équations de la diffusion, ψ_i figure seulement dans l'expression

$$\frac{\psi_i}{\rho_i} - \rho\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\,\partial T}.$$

Les égalités (40) et (41) nous donnent

$$(44)\qquad \frac{\partial H}{\partial T}\left(\frac{\psi_i}{\rho_i} - \rho\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\,\partial T}\right) = \rho\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial\rho_i} - A\right).$$

Moyennant ces égalités (44), les équations (18), qui définis-

sent d'une manière générale le mouvement de n fluides mélangés, deviennent

$$(45)\quad \left\{\begin{aligned}
X_i &= K_{1i}\frac{\partial\rho_1}{\partial x} + K_{2i}\frac{\partial\rho_2}{\partial x} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial\rho_n}{\partial x} + \rho\,\frac{\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}}{\frac{\partial H}{\partial T}}\left(A - \frac{\partial H}{\partial\rho_i}\right)\frac{\partial T}{\partial x}\\
&\qquad + \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial u_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial u_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial u_i}{\partial z},\\
Y_i &= K_{1i}\frac{\partial\rho_1}{\partial y} + K_{2i}\frac{\partial\rho_2}{\partial y} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial\rho_n}{\partial y} + \rho\,\frac{\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}}{\frac{\partial H}{\partial T}}\left(A - \frac{\partial H}{\partial\rho_i}\right)\frac{\partial T}{\partial y}\\
&\qquad + \frac{\partial v_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial v_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial v_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial v_i}{\partial z},\\
Z_i &= K_{1i}\frac{\partial\rho_1}{\partial z} + K_{2i}\frac{\partial\rho_2}{\partial z} + \ldots + K_{ni}\frac{\partial\rho_n}{\partial z} + \rho\,\frac{\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}}{\frac{\partial H}{\partial T}}\left(A - \frac{\partial H}{\partial\rho_i}\right)\frac{\partial T}{\partial z}\\
&\qquad + \frac{\partial w_i}{\partial t} + u_i\frac{\partial w_i}{\partial x} + v_i\frac{\partial w_i}{\partial y} + w_i\frac{\partial w_i}{\partial z},
\end{aligned}\right.$$

avec

$$(17)\qquad K_{ij} = K_{ji} = \frac{\partial\xi}{\partial\rho_i} + \frac{\partial\xi}{\partial\rho_j} + \rho\,\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\partial\rho_j},$$

$$(18)\qquad H(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T) = \rho\left(\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1} + \rho_2\frac{\partial\xi}{\partial\rho_2} + \ldots + \rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}\right),$$

$$(39)\qquad \rho\,\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2}\,A = \sum_{i=1}^{i=n}\rho_i\left(\frac{\partial H}{\partial\rho_i}\,\frac{\partial^2\xi}{\partial T^2} + \frac{\partial H}{\partial T}\,\frac{\partial^2\xi}{\partial\rho_i\partial T}\right).$$

A ces équations, si l'on joint les équations de continuité

$$(19)\qquad \frac{\partial\rho_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w_i) = 0,$$

on aura un système de $4n$ équations aux dérivées partielles du premier ordre entre les $(4n+1)$ fonctions inconnues de x, y, z, t :

$$u_i,\quad v_i,\quad w_i,\quad \rho_i,\quad T.$$

Pour achever la mise en équations du problème, il faudra tou-

jours invoquer une nouvelle relation qui ne peut être fournie par la Thermodynamique.

Pour se rendre un compte exact de la portée des théories exposées dans ce Chapitre, il est essentiel de se souvenir que l'on a fait l'hypothèse simplificatrice représentée par l'égalité (12) du Chapitre I, hypothèse qui supprime les actions intérieures, et qu'en outre on a supposé nuls les frottements intérieurs. Ces hypothèses ne sont certainement pas toujours justifiées; elles ne le sont sans doute pas dans le problème classique de la diffusion des sels dans un dissolvant.

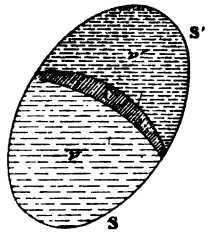
CHAPITRE VII.

LES PHÉNOMÈNES D'OSMOSE.

§ I. — Condition générale de l'équilibre osmotique.

Deux volumes fluides v et v' sont séparés par une cloison C (*fig.* 2). Le volume v renferme certains fluides $a, \ldots, l$, pour

Fig. 2.



lesquels la cloison C est rigoureusement imperméable, et d'autres fluides $1, \ldots, n$ pour lesquels la cloison C est perméable; de même, le volume v' renferme, outre les fluides $1, \ldots, n$, certains fluides $\alpha, \ldots, \lambda$ pour lesquels la cloison C est imperméable.

Soient $M_a, \ldots, M_l$ les masses des fluides $a, \ldots, l$ contenues dans le volume v; soient $M_\alpha, \ldots, M_\lambda$ les masses des fluides $\alpha, \ldots, \lambda$ contenues dans le volume v'; soient $M_1, \ldots, M_n$ les masses des

corps 1, ..., n contenues dans le volume v; soient enfin M'_1, M'_2, ..., M'_n les masses des mêmes corps, contenues dans le volume v'; dans toute modification virtuelle du système, les égalités suivantes devront être respectées :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{lll} M_a = \text{const.}, & \ldots, & M_l = \text{const.}, \\ M_\alpha = \text{const.}, & \ldots, & M_\lambda = \text{const.}, \\ M_1 + M'_1 = \text{const.}, & \ldots, & M_n + M'_n = \text{const.} \end{array}\right.$$

Ces égalités peuvent encore s'écrire, en employant la notation définie au Chapitre I, § V,

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{lll} \int_v \rho_a\, dv = \text{const.}, & \ldots, & \int_v \rho_l\, dv = \text{const.}, \\ \int_{v'} \rho_\alpha\, dv' = \text{const.}, & \ldots, & \int_{v'} \rho_\lambda\, dv' = \text{const.}, \\ \int_v \rho_1\, dv + \int_v \rho'_1\, dv' = \text{const.}, & \ldots, & \int_v \rho_n\, dv + \int_{v'} \rho'_n\, dv' = \text{const.}, \end{array}\right.$$

ou bien encore

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} \int_v \delta\rho_a\, dv - \mathbf{S}_S \rho_a [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \int_v \delta\rho_l\, dv - \mathbf{S}_S \rho_l [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS = 0, \end{array}\right.$$

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{l} \int_{v'} \delta\rho_\alpha\, dv' - \mathbf{S}_{S'} \rho_\alpha [\cos(n'_i, x)\,\delta' x + \cos(n'_i, y)\,\delta' y + \cos(n'_i, z)\,\delta' z]\, dS' = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \int_v \delta\rho_\lambda\, dv' - \mathbf{S}_{S'} \rho_\lambda [\cos(n'_i, x)\,\delta' x + \cos(n'_i, y)\,\delta' y + \cos(n'_i, z)\,\delta' z]\, dS' = 0, \end{array}\right.$$

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l} \int_v \delta\rho_1\, dv - \mathbf{S}_S \rho_1 [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS \\ + \int_{v'} \delta\rho'_1\, dv' - \mathbf{S}_{S'} \rho'_1 [\cos(n'_i, x)\,\delta' x + \cos(n'_i, y)\,\delta' y + \cos(n'_i, z)\,\delta' z]\, dS' = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \int_v \delta\rho_n\, dv - \mathbf{S}_S \rho_n [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, dS \\ + \int_{v'} \delta\rho'_n\, dv' - \mathbf{S}_{S'} \rho'_n [\cos(n'_i, x)\,\delta' x + \cos(n'_i, y)\,\delta' y + \cos(n'_i, z)\,\delta' z]\, dS' = 0. \end{array}\right.$$

Nous supposerons que chacun des éléments dS de la surface S est soumis à une force dont les composantes sont

$$P\cos(P, x)\,dS, \quad P\cos(P, y)\,dS, \quad P\cos(P, z)\,dS;$$

que chacun des éléments dS' de la surface S' est soumis à une force dont les composantes sont

$$P'\cos(P', x)\,dS', \quad P'\cos(P', y)\,dS', \quad P'\cos(P', z)\,dS';$$

enfin, que chaque élément de masse dM_i du fluide i est soumis à une force extérieure dont les composantes sont

$$X_i\,dM_i, \quad Y_i\,dM_i, \quad Z_i\,dM_i.$$

Ces hypothèses faites, nous allons chercher les conditions d'équilibre du système.

Nous pourrons, en premier lieu, imposer au système une modification virtuelle dans laquelle le volume v' demeure inaltéré avec tous les fluides qu'il renferme; la considération d'une semblable modification conduira à cette conclusion que le volume v doit être en équilibre de lui-même. Reportons-nous à ce qui a été dit au Chapitre IV, § II, et nous pourrons énoncer les propositions suivantes :

1° *Il existe des fonctions potentielles* $V_a, \ldots, V_l, V_1, \ldots, V_n$, *telles que l'on ait, en tout point du volume* v,

$$X_i\,dx + Y_i\,dy + Z_i\,dz = -\,dV_i. \tag{6}$$

2° *Il existe une quantité* Π, *jamais négative, uniforme, finie et continue en tout point du volume* v, *telle que l'on ait*

$$\rho_a\,dV_a + \ldots + \rho_l\,dV_l + \rho_1\,dV_1 + \ldots + \rho_n\,dV_n + d\Pi = 0. \tag{7}$$

3° *En tout point de la surface* S, *on a*

$$\left\{\begin{aligned} P\cos(P, x) &= \Pi\cos(n_l, x),\\ P\cos(P, y) &= \Pi\cos(n_l, y),\\ P\cos(P, z) &= \Pi\cos(n_l, z). \end{aligned}\right. \tag{8}$$

4° *En tout point de la masse du fluide qui remplit le volume* v, *on a*

$$\Pi = \rho\left(\rho_1\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1} + \ldots + \rho_n\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n} + \rho_a\frac{\partial\xi}{\partial\rho_a} + \ldots + \rho_l\frac{\partial\xi}{\partial\rho_l}\right). \tag{9}$$

5° *En tout point de la masse du fluide qui remplit le volume v, on a*

$$(10)\qquad V_a+\xi+\rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_a}+\gamma_a=0,\qquad\ldots,\qquad V_l+\xi+\rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_l}+\gamma_l=0,$$

$$(11)\qquad V_1+\xi+\rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}+\gamma_1=0,\qquad\ldots,\qquad V_n+\xi+\rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_n}+\gamma_n=0,$$

$\gamma_a, \ldots, \gamma_l, \gamma_1, \ldots, \gamma_n$ *étant des constantes.*

De même, le volume v' doit être en équilibre de lui-même, ce qui donne les conditions suivantes :

1° *Il existe des fonctions potentielles* $V_\alpha, \ldots, V_\lambda, V_1, \ldots, V_n$, *telles que l'on ait, en tout point du volume* v',

$$(6\,bis)\qquad X_i\,dx+Y_i\,dy+Z_i\,dz=-dV_i.$$

2° *Il existe une quantité* Π', *jamais négative, uniforme, finie et continue en tout point du volume* v', *telle que l'on ait*

$$(7\,bis)\qquad \rho_\alpha\,dV_\alpha+\ldots+\rho_\lambda\,dV_\lambda+\rho'_1\,dV_1+\ldots+\rho'_n\,dV_n+d\Pi'=0.$$

3° *En tout point de la surface* S', *on a*

$$(8\,bis)\qquad \begin{cases} P'\cos(P',x)=\Pi'\cos(n'_i,x),\\ P'\cos(P',y)=\Pi'\cos(n'_i,y),\\ P'\cos(P',z)=\Pi'\cos(n'_i,z).\end{cases}$$

4° *En tout point du volume* v', *on a*

$$(9\,bis)\qquad \Pi'=\rho'\left(\rho'_1\frac{\partial\xi'}{\partial\rho'_1}+\ldots+\rho'_n\frac{\partial\xi'}{\partial\rho'_n}+\rho_\alpha\frac{\partial\xi'}{\partial\rho_\alpha}+\ldots+\rho_\lambda\frac{\partial\xi'}{\partial\rho_\lambda}\right).$$

5° *En tout point du volume* v', *on a*

$$(10\,bis)\qquad V_\alpha+\xi'+\rho'\frac{\partial\xi'}{\partial\rho_\alpha}+\gamma_\alpha=0,\qquad\ldots,\qquad V_\lambda+\xi'+\rho'\frac{\partial\xi'}{\partial\rho_\lambda}+\gamma_\lambda=0,$$

$$(11\,bis)\qquad V_1+\xi'+\rho'\frac{\partial\xi'}{\partial\rho'_1}+\gamma'_1=0,\qquad\ldots,\qquad V_n+\xi'+\rho'\frac{\partial\xi'}{\partial\rho'_n}+\gamma'_n=0,$$

$\gamma_\alpha, \ldots, \gamma_\lambda, \gamma'_1, \ldots, \gamma'_n$ *étant des constantes.*

Ces résultats obtenus, considérons la modification virtuelle la plus générale du système, modification assujettie seulement aux conditions (3), (4) et (5); les conditions d'équilibre s'obtiendront

en exprimant que, pour une semblable modification, on a

$$d\mathfrak{T}_e - \delta\mathfrak{F} = 0. \tag{12}$$

Les égalités (6), (8), (6 *bis*) et (8 *bis*) montrent que le travail $d\mathfrak{T}_e$ des forces extérieures peut s'exprimer de la manière suivante:

$$\left\{\begin{aligned} d\mathfrak{T}_e = &-\int_v (V_a\,\delta\rho_a + \ldots + V_l\,\delta\rho_l + V_1\,\delta\rho_1 + \ldots + V_n\,\delta\rho_n)\,dv \\ &+ \mathbf{S}_S(\rho_a V_a + \ldots + \rho_l V_l + \rho_1 V_1 + \ldots + \rho_n V_n - \Pi) \\ &\quad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS \\ &- \int_{v'} (V_\alpha\,\delta\rho_\alpha + \ldots + V_\lambda\,\delta\rho_\lambda + V_1\,\delta\rho'_1 + \ldots + V_n\,\delta\rho'_n)\,dv' \\ &+ \mathbf{S}_{S'}(\rho_\alpha V_\alpha + \ldots + \rho_\lambda V_\lambda + \rho'_1 V_1 + \ldots + \rho'_n V_n - \Pi') \\ &\quad \times [\cos(n'_i, x)\,\delta' x + \cos(n'_i, y)\,\delta' y + \cos(n'_i, z)\,\delta' z]\,dS'. \end{aligned}\right. \tag{13}$$

D'autre part, on a

$$\left\{\begin{aligned} \delta\mathfrak{F} = &\int_v \left[\frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_a}\delta\rho_a + \ldots + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_l}\delta\rho_l + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1}\delta\rho_1 + \ldots + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n}\delta\rho_n\right] dv \\ &- \mathbf{S}_S \rho\xi[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS \\ &+ \int_{v'} \left[\frac{\partial(\rho'\xi')}{\partial\rho_\alpha}\delta\rho_\alpha + \ldots + \frac{\partial(\rho'\xi')}{\partial\rho_\lambda}\delta\rho_\lambda + \frac{\partial(\rho'\xi')}{\partial\rho'_1}\delta\rho'_1 + \ldots + \frac{\partial(\rho'\xi')}{\partial\rho'_n}\delta\rho'_n\right] dv' \\ &- \mathbf{S}_{S'} \rho'\xi'[\cos(n'_i, x)\,\delta' x + \cos(n'_i, y)\,\delta' y + \cos(n'_i, z)\,\delta' z]\,dS'. \end{aligned}\right. \tag{14}$$

Si l'on tient compte des égalités (9), (10), (11), (9 *bis*), (10 *bis*), (11 *bis*), on voit sans peine que les égalités (13) et (14) donnent

$$\begin{aligned} d\mathfrak{T}_e - \delta\mathfrak{F} = &\int_v (\gamma_a\,\delta\rho_a + \ldots + \gamma_l\,\delta\rho_l + \gamma_1\,\delta\rho_1 + \ldots + \gamma_n\,\delta\rho_n)\,dv \\ &- \mathbf{S}_S(\gamma_a\rho_a + \ldots + \gamma_l\rho_l + \gamma_1\rho_1 + \ldots + \gamma_n\rho_n) \\ &\quad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS \\ &+ \int_{v'} (\gamma_\alpha\,\delta\rho_\alpha + \ldots + \gamma_\lambda\,\delta\rho_\lambda + \gamma'_1\,\delta\rho'_1 + \ldots + \gamma'_n\,\delta\rho'_n)\,dv' \\ &- \mathbf{S}_{S'}(\gamma_\alpha\rho_\alpha + \ldots + \gamma_\lambda\rho_\lambda + \gamma'_1\rho'_1 + \ldots + \gamma'_n\rho'_n) \\ &\quad \times [\cos(n'_i, x)\,\delta' x + \cos(n'_i, y)\,\delta' y + \cos(n'_i, z)\,\delta' z]\,dS' \end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (3) et (4),

$$
\begin{aligned}
d\mathfrak{E}_e - \delta\mathfrak{F} = & \int_v (\gamma_1\,\delta\rho_1 + \ldots + \gamma_n\,\delta\rho_n)\,dv \\
& - \mathbf{S}_S (\gamma_1\rho_1 + \ldots + \gamma_n\rho_n) \\
& \quad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS \\
& + \int_{v'} (\gamma'_1\,\delta\rho'_1 + \ldots + \gamma'_n\,\delta\rho'_n)\,dv' \\
& - \mathbf{S}_{S'} (\gamma'_1\rho'_1 + \ldots + \gamma'_n\rho'_n) \\
& \quad \times [\cos(n'_i, x)\,\delta' x + \cos(n'_i, y)\,\delta' y + \cos(n'_i, z)\,\delta' z]\,dS'.
\end{aligned}
$$

D'après l'égalité (12), cette quantité doit être égale à zéro, non pas identiquement, mais seulement sous la condition que les égalités (5) soient vérifiées; il doit donc exister n constantes $C_1, \ldots, C_n$, telles que l'on ait *identiquement*

$$
\begin{aligned}
& \int_v [(\gamma_1 - C_1)\,\delta\rho_1 + \ldots + (\gamma_n - C_n)\,\delta\rho_n]\,dv \\
& - \mathbf{S}_S [(\gamma_1 - C_1)\rho_1 + \ldots + (\gamma_n - C_n)\rho_n] \\
& \quad \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS \\
& + \int_{v'} [(\gamma'_1 - C_1)\,\delta\rho'_1 + \ldots + (\gamma'_n - C_n)\,\delta\rho'_n]\,dv' \\
& - \mathbf{S}_{S'} [(\gamma'_1 - C_1)\rho_1 + \ldots + \gamma_1 - C_n)\rho'_n] \\
& \quad \times [\cos(n'_i, x)\,\delta' x + \cos(n'_i, y)\,\delta' y + \cos(n'_i, z)\,\delta' z]\,dS' = 0.
\end{aligned}
$$

Pour que cette condition soit vérifiée, il faut et il suffit que l'on ait :

1° En tout point du volume v,

$$\gamma_1 = C_1, \quad \ldots, \quad \gamma_n = C_n;$$

2° En tout point du volume v',

$$\gamma'_1 = C_1, \quad \ldots, \quad \gamma'_n = C_n.$$

Ces conditions peuvent encore s'écrire

$$\gamma_1 = \gamma'_1, \quad \ldots, \quad \gamma_n = \gamma'_n. \tag{15}$$

Nous sommes ainsi amené à énoncer, de la manière suivante, *la condition générale de l'équilibre osmotique :*

Soit i l'indice de l'un des fluides pour lesquels la cloison est perméable; d'un côté de la cloison, la quantité

$$V_i + \xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_i}$$

a, d'après les lois de l'équilibre des mélanges, une valeur constante $(-\gamma_i)$; *de l'autre côté de la cloison, la quantité*

$$V_i + \xi' + \rho' \frac{\partial \xi'}{\partial \rho'_i}$$

a également une valeur constante $(-\gamma'_i)$; *ces deux valeurs sont égales entre elles.*

Telle est la condition qu'il est nécessaire et suffisant de joindre aux conditions qui expriment que les deux mélanges séparés par la paroi sont isolément en équilibre, pour exprimer les conditions nécessaires et suffisantes de l'équilibre du système.

De part et d'autre de la paroi peut se trouver un même fluide pour lequel la paroi ne soit pas perméable; par exemple, le fluide α peut être le même que le fluide a; dans ce cas, les deux quantités

$$V_a + \xi + \rho \frac{\partial \xi}{\partial \rho_a},$$

$$V_a + \xi' + \rho' \frac{\partial \xi'}{\partial \rho'_a}$$

auront bien deux valeurs constantes, $(-\gamma_a)$, $(-\gamma'_a)$; mais *ces deux valeurs ne seront pas nécessairement égales entre elles.*

Par des raisonnements semblables à ceux que nous avons exposés au § IV du Chapitre IV, on peut traiter aisément la *stabilité* de l'équilibre de deux mélanges fluides séparés par une cloison semi-perméable, du moins, dans le cas où les parties déformables des deux surfaces S et S' sont des *surfaces libres; on ne trouve pas d'autre condition que celles qui expriment la stabilité de l'équilibre de chacun des deux mélanges que la cloison sépare, ceux-ci étant considérés isolément.*

§ II. — Cas où les forces extérieures se réduisent aux pressions extérieures.

Supposons que les diverses fonctions potentielles V_i se réduisent à des constantes que nous pourrons prendre égales à zéro. La formule (7) nous montre que, dans toute l'étendue de la surface S et du volume v, la pression Π a une même valeur; les formules (10) et (11) nous apprennent que, en tout point du volume v, le mélange a la même densité et la même composition. De même, la formule (7 *bis*) nous montre que, dans toute l'étendue de la surface S' et du volume v', la pression Π' a la même valeur (*qui peut être différente de* Π); les formules (10 *bis*) et (11 *bis*) nous apprennent que, en tout point du volume v', le mélange a la même densité et la même composition.

Les égalités (11), (11 *bis*) et (15) nous montrent que l'on doit avoir, dans ce cas,

$$(16)\qquad \left\{\begin{array}{l} \xi + \rho\dfrac{\partial\xi}{\partial\rho_1} = \xi' + \rho'\dfrac{\partial\xi'}{\partial\rho'_1}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \xi + \rho\dfrac{\partial\xi}{\partial\rho_n} = \xi' + \rho'\dfrac{\partial\xi'}{\partial\rho'_n}. \end{array}\right.$$

Ces égalités peuvent encore se mettre sous une autre forme. Les égalités (12) du Chapitre III donnent

$$(17)\qquad \left\{\begin{array}{l} \xi + \rho\dfrac{\partial\xi}{\partial\rho_1} = F_1(M_\alpha, \dots, M_\lambda, M_1, \dots, M_n, \Pi, T), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \xi + \rho\dfrac{\partial\xi}{\partial\rho_n} = F_n(M_\alpha, \dots, M_\lambda, M_1, \dots, M_n, \Pi, T) \end{array}\right.$$

et aussi

$$(17\ bis)\qquad \left\{\begin{array}{l} \xi' + \rho'\dfrac{\partial\xi'}{\partial\rho'_1} = F'_1(M_\alpha, \dots, M_\lambda, M'_1, \dots, M'_n, \Pi', T), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \xi' + \rho'\dfrac{\partial\xi'}{\partial\rho'_n} = F'_n(M_\alpha, \dots, M_\lambda, M'_1, \dots, M'_n, \Pi', T). \end{array}\right.$$

Dès lors, les égalités (16) peuvent s'écrire

$$(18)\quad \begin{cases} F_1(M_a, \ldots, M_l, M_1, \ldots, M_n, \Pi, T) = F'_1(M_\alpha, \ldots, M_\lambda, M'_1, \ldots, M'_n, \Pi', T), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ F_n(M_a, \ldots, M_l, M_1, \ldots, M_n, \Pi, T) = F'_n(M_\alpha, \ldots, M_\lambda, M'_1, \ldots, M'_n, \Pi', T). \end{cases}$$

De part et d'autre de la cloison, une substance pour laquelle la cloison est perméable doit avoir des fonctions potentielles thermodynamiques de même valeur. C'est sous cette forme que M. Gibbs [1] a donné les conditions de l'équilibre osmotique.

L'importance de ces conditions est telle, que nous allons en donner une démonstration directe.

Le volume v renferme un mélange homogène composé des masses $M_a, \ldots, M_l, M_1, \ldots, M_n$ des fluides $a, \ldots, l, 1, \ldots, n$; il est soumis à la pression extérieure Π qui en assure l'équilibre hydrostatique; le volume v' renferme un mélange homogène composé des masses $M_\alpha, \ldots, M_\lambda, M'_1, \ldots, M'_n$ des fluides $\alpha, \ldots, \lambda, 1, \ldots, n$; il est soumis à la pression extérieure Π' qui en assure l'équilibre hydrostatique.

Si l'homogénéité des deux mélanges est maintenue, si les deux pressions Π et Π' sont constantes, le système admettra un potentiel thermodynamique total

$$(19)\qquad \Phi = \mathcal{F} + \mathcal{F}' + \Pi v + \Pi' v'.$$

Mais on a, d'après les définitions posées au Chapitre III,

$$(20)\qquad \begin{cases} \mathcal{F} + \Pi v = \mathcal{G}(M_a, \ldots, M_l, M_1, \ldots, M_n, \Pi, T), \\ \mathcal{F}' + \Pi' v' = \mathcal{G}'(M_\alpha, \ldots, M_\lambda, M'_1, \ldots, M'_n, \Pi', T). \end{cases}$$

Ces égalités (19) et (20) donnent

$$(21)\qquad \begin{cases} \Phi = \mathcal{G}(M_a, \ldots, M_l, M_1, \ldots, M_n, \Pi, T) \\ \qquad + \mathcal{G}'(M_\alpha, \ldots, M_\lambda, M'_1, \ldots, M'_n, H, T). \end{cases}$$

Imaginons que des masses infiniment petites des corps $1, \ldots, n$ traversent la cloison; cherchons la variation subie par Φ; cette variation $\Delta\Phi$ aura pour valeur

$$(22)\qquad \Delta\Phi = \delta\Phi + \frac{1}{2}\delta^2\Phi + \ldots,$$

---

[1] J.-W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances*. p. 138.

avec

$$(23)\qquad \delta\Phi = \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial M_1}\delta M_1 + \ldots + \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial M_n}\delta M_n + \frac{\partial\mathcal{F}'}{\partial M'_1}\delta M'_1 + \ldots + \frac{\partial\mathcal{F}'}{\partial M'_n}\delta M'_n,$$

$$(24)\left\{\begin{aligned}\delta^2\Phi = {} & \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_1^2}(\delta M_1)^2 + \ldots + \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial M_n^2}(\delta M_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_i\,\partial M_j}\delta M_i\,\delta M_j \\ & + \frac{\partial^2\mathcal{F}'}{\partial M_1'^2}(\delta M'_1)^2 + \ldots + \frac{\partial^2\mathcal{F}'}{\partial M_n'^2}(\delta M'_n)^2 + 2\sum_{ij}\frac{\partial^2\mathcal{F}'}{\partial M'_i\,\partial M'_j}\delta M'_i\,\delta M'_j.\end{aligned}\right.$$

Mais on a nécessairement

$$\begin{aligned}&\delta M_1 + \delta M'_1 = 0,\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\ &\delta M_n + \delta M'_n = 0;\end{aligned}$$

on a, en outre, par définition,

$$\begin{aligned}F_1 &= \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial M_1}, & \ldots,\quad F_n &= \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial M_n},\\ F'_1 &= \frac{\partial\mathcal{F}'}{\partial M'_1}, & \ldots,\quad F'_n &= \frac{\partial\mathcal{F}'}{\partial M'_n}.\end{aligned}$$

Les égalités (23) et (24) peuvent donc s'écrire

$$(23\ bis)\qquad \delta\Phi = (F_1 - F'_1)\,\delta M_1 + \ldots + (F_n - F'_n)\,\delta M_n,$$

$$(24\ bis)\left\{\begin{aligned}\delta^2\Phi = {} & \left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_1^2} + \frac{\partial^2\mathcal{F}'}{\partial M_1'^2}\right)(\delta M_1)^2 + \ldots + \left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_n^2} + \frac{\partial^2\mathcal{F}'}{\partial M_n'^2}\right)(\delta M_n)^2 \\ & + 2\sum_{ij}\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_i\,\partial M_j} + \frac{\partial^2\mathcal{F}'}{\partial M'_i\,\partial M'_j}\right)\delta M_i\,\delta M_j.\end{aligned}\right.$$

Nous obtiendrons les conditions d'équilibre du système en écrivant que $\delta\Phi$ est égal à zéro, quelles que soient les quantités $\delta M_1, \ldots, \delta M_n$; nous retrouvons ainsi les conditions (18).

Pour que l'équilibre du système soit stable, il faut et il suffit que $\delta^2\Phi$ soit positif quels que soient $\delta M_1, \ldots, \delta M_n$ (du moins tant que l'on considère seulement des modifications qui conservent l'homogénéité et la densité des deux mélanges); nous obtenons donc cette condition de stabilité :

La forme quadratique

$$(25)\left\{\begin{aligned}&\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_1^2} + \frac{\partial^2\mathcal{F}'}{\partial M_1'^2}\right)X_1^2 + \ldots + \left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_n^2} + \frac{\partial^2\mathcal{F}'}{\partial M_n'^2}\right)X_n^2 \\ &\qquad + 2\sum_{ij}\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial M_i\,\partial M_j} + \frac{\partial^2\mathcal{F}'}{\partial M'_i\,\partial M'_j}\right)X_i X_j,\end{aligned}\right.$$

où la somme $\sum_{ij}$ *s'étend à toutes les combinaisons distinctes des indices* 1, ..., n, *deux à deux, est une forme définie positive.*

Il est aisé de voir que cette condition est réalisée lorsque la stabilité de chacun des deux mélanges v et v' est isolément assurée.

En effet, la stabilité du mélange v exige (Chap. V, § IV) que la forme quadratique

$$(26)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2 \beta}{\partial M_a^2} X_a^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \beta}{\partial M_l^2} X_l^2 + \frac{\partial^2 \beta}{\partial M_1^2} X_1^2 + \ldots \\ &\qquad + \frac{\partial^2 \beta}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum_{ij} \frac{\partial^2 \beta}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j, \end{aligned}\right.$$

où la somme $\sum_{ij}$ s'étend à toutes les combinaisons distinctes des indices a, ..., l, 1, ..., n, deux à deux, soit une forme définie positive. La stabilité du mélange v' exige que la forme quadratique

$$(26\ bis)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2 \beta'}{\partial M_\alpha^2} X_\alpha^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \beta'}{\partial M_\lambda^2} X_\lambda^2 + \frac{\partial^2 \beta'}{\partial M_1'^2} X_1^2 + \ldots \\ &\qquad + \frac{\partial^2 \beta'}{\partial M_n'^2} X_n^2 + 2 \sum_{ij} \frac{\partial^2 \beta'}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j, \end{aligned}\right.$$

où la somme $\sum_{ij}$ s'étend à toutes les combinaisons distinctes des indices α, ..., λ, 1, ..., n, deux à deux, soit une forme définie positive.

Or, il suffit, dans la forme (26), de faire

$$X_a = 0, \quad \ldots, \quad X_l = 0;$$

dans la forme (27), de faire

$$X_\alpha = 0, \quad \ldots, \quad X_\lambda = 0,$$

et d'ajouter ensemble les résultats obtenus, pour reproduire la forme (25), qui ne peut ainsi manquer d'être une forme définie positive.

La condition relative à la forme (25), que nous venons d'énoncer, offre un intérêt; elle permet d'établir la condition importante, relative à un mélange homogène, que nous avons donnée au § IV du Chapitre V, sans qu'il soit nécessaire de passer par les théorèmes que nous avons établis au Chapitre IV.

Considérons, en effet, deux mélanges identiques formés par les fluides 1, 2, ..., n; chacun d'eux renferme les masses M_1, M_2, ..., M_n des fluides 1, 2, ..., n; chacun d'eux est en équilibre sous la pression Π, à la température T. Ces deux mélanges sont séparés par une cloison perméable à tous les fluides 1, 2, ..., n; il est évident, soit *a priori*, soit d'après les égalités (18), qu'un semblable système est en équilibre ; *admettons que cet équilibre est stable;* alors la forme (25) sera une forme définie positive; mais, dans le cas qui nous occupe, nous avons

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' = \mathfrak{H}(M_1, M_2, \ldots, M_n, \Pi, T).$$

La forme (25) devient donc

$$2\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2\sum_{ij} \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j\right],$$

et nous obtenons cette condition :

La forme quadratique

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2\sum_{ij} \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j$$

est une forme définie positive.

C'est la condition établie au § IV du Chapitre V.

§ III. — Problème de M. J.-H. Van't Hoff.

Au lieu de considérer, comme M. J. Willard Gibbs, le problème général que nous avons examiné au paragraphe précédent, M. Van't Hoff s'est borné à l'examen d'un cas plus particulier de l'équilibre osmotique, mais ce cas particulier a une grande importance pour la théorie des dissolutions.

Le volume v' ne renferme qu'un seul fluide 1 (nous le nomme-

rons *le dissolvant*); le volume v renferme, outre le fluide 1, un autre fluide 2 (nous le nommerons *le corps dissous*); la cloison qui sépare ces deux volumes, perméable pour le fluide 1, est imperméable pour le fluide 2.

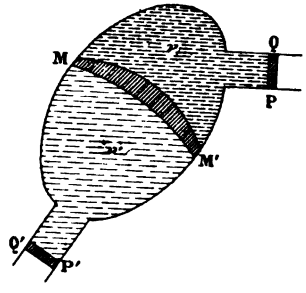
La fonction F'_1 ne dépend que des variables Π' et T; désignons-la conformément à la notation que nous avons adoptée dans de précédents Mémoires, par $\Psi'_1(\Pi', T)$; posons $s = \frac{M_2}{M_1}$. Les conditions (18) se réduiront ici à la seule égalité

$$F_2(s, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi', T). \tag{27}$$

Cherchons à bien marquer le sens physique de cette égalité.

Un vase (*fig.* 3) est partagé en deux capacités, v et v', par une

Fig. 3.



cloison MM', perméable à l'eau, mais imperméable à un certain sel; la capacité v' est remplie d'eau pure; la capacité v est remplie d'une dissolution du sel considéré. Chacune des capacités v et v' est, en outre, fermée par un piston : PQ pour la capacité v, P'Q' pour la capacité v'. L'expérience montre que le piston PQ étant soumis, en chaque point, à la pression Π, l'équilibre n'est établi entre l'eau pure et la dissolution que lorsque l'on applique en chaque point du piston P'Q' une pression Π', différente de Π.

Il résulte de l'égalité (27) que *la pression* Π' *dépend de la pression* Π, *de la température, de la nature du sel dissous, de la concentration de la dissolution, mais qu'elle est indépendante de la forme du vase, de la forme et de la nature du diaphragme.*

La pression Π' *qu'il faut faire subir à l'eau pure pour la maintenir en équilibre osmotique à la température* T *avec une*

dissolution soumise à la pression Π *est la pression pour laquelle la fonction potentielle de l'eau pure devient égale à la fonction potentielle de l'eau au sein de la dissolution.*

L'égalité (27) peut s'écrire

$$\Psi'_1(\Pi, T) - F_1(s, \Pi, T) = \int_{\Pi'}^{\Pi} \frac{\partial \Psi'_1(\varpi, T)}{\partial \varpi} d\varpi. \tag{28}$$

Or une propriété bien connue du potentiel thermodynamique donne

$$\frac{\partial \Psi'_1(\varpi, T)}{\partial \varpi} = u(\varpi, T),$$

$u(\varpi, T)$ étant le volume spécifique de l'eau pure sous la pression ϖ, à la température T; l'égalité (28) pourra donc s'écrire

$$\Psi'_1(\Pi, T) - F_1(s, \Pi, T) = \int_{\Pi'}^{\Pi} u(\varpi, T)\, d\varpi. \tag{29}$$

Lorsque la concentration s se réduit à zéro, la dissolution devient identique au dissolvant pur; en sorte que l'on a

$$\Psi'_1(\Pi, T) = F_1(0, \Pi, T)$$

et que l'égalité (29) peut s'écrire

$$-\int_0^s \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} dS = \int_{\Pi'}^{\Pi} u(\varpi, T)\, d\varpi.$$

Or nous savons (Chap. V, § IV) que la quantité $\frac{\partial F_1}{\partial S}$ est essentiellement négative; le premier membre est donc essentiellement positif et croissant avec s; pour qu'il en soit de même du second, où $u(\varpi, T)$ est essentiellement positif, il faut que Π soit supérieur à Π' et croisse avec s; ainsi donc *la pression* Π *à laquelle il faut soumettre une dissolution saline pour la maintenir en équilibre avec l'eau pure est toujours supérieure à la pression* Π' *que supporte l'eau pure; elle croît avec la concentration de la dissolution.*

Toutes les formules qui précèdent sont des formules rigoureuses; négligeons maintenant la compressibilité de l'eau, et nous parviendrons à un résultat intéressant.

Dans ce cas, en effet, nous pourrons, dans l'intégrale qui ren-

ferme l'égalité (29), regarder $u(\varpi, T)$ comme une quantité indépendante de ϖ; nous la désignerons par $u(T)$, $u(T)$ étant ainsi le volume spécifique de l'eau pure à la température T; l'égalité (29) deviendra

$$(30) \qquad u(T)(\Pi - \Pi') = \Psi'_1(\Pi, T) - F_1(s, \Pi, T).$$

La différence $(\Pi - \Pi')$ est ce que M. J.-H. Van't Hoff nomme la *pression osmotique;* l'égalité (30) peut s'énoncer ainsi :

La pression osmotique, évaluée en colonne d'eau à la température de l'expérience et multipliée par l'intensité de la pesanteur, mesure la différence qui existe, à cette température, entre la fonction potentielle de l'eau pure et la fonction potentielle de l'eau au sein de la dissolution, toutes deux étant prises sous la pression que supporte la dissolution.

L'eau pure, étant, dans deux expériences, soumise à la pression Π', se trouve en équilibre, dans ces deux expériences, avec deux dissolutions aqueuses de deux sels différents; s étant la concentration de la première et $\mathcal{S}$ la concentration de la seconde, on trouve que, pour les maintenir en équilibre avec l'eau pure, on leur doit appliquer une même pression Π; deux telles dissolutions sont dites *dissolutions isotoniques.*

Désignons par $F_1(s, \Pi, T)$ la fonction potentielle de l'eau au sein de la première dissolution et par $\mathcal{F}_1(\mathcal{S}, \Pi, T)$ la fonction potentielle de l'eau au sein de la seconde dissolution. Nous aurons, en vertu de l'égalité (27),

$$F_1(s, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi', T), \qquad \mathcal{F}_1(\mathcal{S}, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi', T),$$

et, par conséquent,

$$(31) \qquad F_1(s, \Pi, T) = \mathcal{F}_1(\mathcal{S}, \Pi, T).$$

Ainsi, *au sein de deux dissolutions isotoniques, sous la pression commune qu'elles supportent, la fonction potentielle du dissolvant commun a la même valeur.*

Ces divers théorèmes montrent à quel point l'étude des pressions qui assurent l'équilibre osmotique entre une dissolution et un dissolvant pur, séparés par une cloison semi-perméable, don-

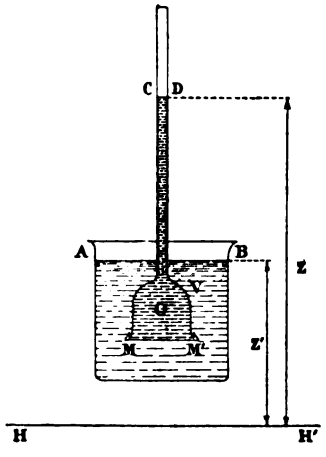
nent un sens concret aux fonctions potentielles thermodynamiques; ils sont le lien entre la proposition générale donnée par M. Gibbs et rappelée au paragraphe précédent, et les nombreuses applications imaginées par M. J.-H. Van't Hoff; nous examinerons ces applications dans un autre Mémoire.

§ IV. — L'expérience de Dutrochet.

Nous terminerons cette étude des phénomènes d'osmose par l'étude de la célèbre expérience de Dutrochet.

Une cuve V (*fig.* 4) renferme le dissolvant pur; un osmomètre

Fig. 4.



O renferme une dissolution; il est fermé par un diaphragme MM' perméable au dissolvant, mais imperméable au corps dissous. Pour que l'équilibre s'établisse, il faut que le liquide atteigne dans l'osmomètre un niveau AB différent du niveau CD du dissolvant pur que renferme la cuve; quelles sont les lois qui règlent cette différence de niveau? C'est ce que nous nous proposons de rechercher ici.

Les formules générales établies au § I nous fournissent avec une remarquable simplicité la solution de cette question.

Soit V la fonction potentielle des forces agissantes; au sein du

dissolvant pur, nous aurons

$$V + \Psi'_1(\varpi, T) + \gamma_1 = 0, \tag{32}$$

et au sein de la dissolution, nous aurons

$$V + F_1(s, \varpi, T) + \gamma_1 = 0, \tag{33}$$

γ_1 représentant, dans les deux cas, la même constante.

Soit z la distance d'un point à un plan horizontal arbitraire HH' (*fig.* 4); soit g l'intensité de la pesanteur; au point considéré, nous pourrons prendre

$$V = gz. \tag{34}$$

Soit Z' la distance du niveau AB de l'eau dans la cuve au plan HH'; soit Π' la pression extérieure en chaque point de la surface AB; l'égalité (32), appliquée à un point de la surface AB, donnera

$$gZ' + \Psi'_1(\Pi', T) + \gamma_1 = 0. \tag{32 bis}$$

Soit Z la distance du niveau CD de la dissolution dans l'osmomètre au plan HH'; soit S la concentration de la dissolution en un point du niveau CD; soit Π la pression extérieure en un point de la surface CD; l'égalité (33), appliquée en un point de la surface CD, donnera

$$gZ + F_1(S, \Pi, T) + \gamma_1 = 0. \tag{33 bis}$$

Des égalités (32 *bis*) et (33 *bis*), on déduit

$$g(Z - Z') = \Psi'_1(\Pi', T) - F_1(S, \Pi, T). \tag{34}$$

La différence des niveaux dans l'osmomètre et dans la cuve, multipliée par l'intensité de la pesanteur, mesure l'excès de la fonction potentielle de l'eau pure à la surface de la cuve sur la fonction potentielle de l'eau, dans la dissolution, au point le plus élevé de l'osmomètre.

Dans le cas où l'expérience est faite dans l'air, la différence $(\Pi - \Pi')$ est peu considérable; l'égalité (34) peut s'écrire sensiblement

$$g(Z - Z') = \Psi'_1(\Pi, T) - F_1(S, \Pi, T),$$

ou, en remarquant que

$$\Psi'_1(\Pi, T) = F_1(o, \Pi, T),$$

$$g(Z - Z') = -\int_0^S \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds.$$

Or nous savons que $\frac{\partial F_1}{\partial s}$ est essentiellement négatif; *si donc la pression extérieure a sensiblement la même valeur au niveau du liquide dans la cuve et au niveau du liquide dans l'osmomètre, le liquide sera moins élevé dans la cuve que dans l'osmomètre.*

Plus généralement, les deux pressions Π et Π' étant quelconques, l'égalité (34) pourra s'écrire

$$(35)\quad \left\{ \begin{aligned} g(Z - Z') - \int_\Pi^{\Pi'} u(\varpi, T)\, d\varpi &= \Psi'_1(\Pi, T) - F_1(S, \Pi, T) \\ &= -\int_0^S \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds. \end{aligned} \right.$$

Si de la différence des niveaux du liquide dans l'osmomètre et dans la cuve, on retranche la hauteur de la colonne du dissolvant qui mesure l'excès de la pression à la surface de la cuve sur la pression au point où le liquide affleure dans l'osmomètre, on obtient une différence toujours positive.

Cette différence, multipliée par l'intensité de la pesanteur, mesure, sous la pression qui règne au sommet de l'osmomètre, l'excès de la fonction potentielle de l'eau pure sur la fonction potentielle de l'eau dans une dissolution aussi concentrée que celle qui forme la couche supérieure de l'osmomètre.

Si l'on néglige la compressibilité du dissolvant pur, cette différence représente la pression osmotique relative à la dissolution qui forme la couche la plus élevée dans l'osmomètre.

Si l'on négligeait la variation que la concentration de la dissolution éprouve par l'effet de la pesanteur, S pourrait être regardé comme la valeur de la concentration en un point quelconque de l'osmomètre. Nous verrons, dans un prochain Mémoire, que l'on peut déterminer, au moins d'une manière approximative, la valeur de $\frac{\partial F_1}{\partial s}$ et, partant, au moyen de la formule (35), calculer la

hauteur à laquelle la dissolution monte dans l'osmomètre lorsqu'on se donne la nature de la dissolution et sa concentration S au niveau supérieur; pour les dissolutions de moyenne concentration, cette hauteur est extrêmement grande; dès lors, on est en droit de se demander s'il est permis de négliger l'action que la pesanteur exerce sur la concentration de la dissolution.

Pour éclaircir ce point, nous allons chercher la relation qui existe entre la concentration S au point d'affleurement dans l'osmomètre et la concentration moyenne Σ de la dissolution. Cette dernière est définie comme le rapport de la masse totale M_2 de sel à la masse totale M_1 d'eau que renferme l'osmomètre.

Au point (x, y, z) se trouve, dans l'osmomètre, un élément de volume dv et de masse totale $\rho\, dv$; il renferme une masse d'eau

$$dM_1 = \frac{1}{1+s}\rho\, dv,$$

et une masse de sel

$$M_2 = \frac{s}{1+s}\rho\, dv.$$

On a donc

$$M_1 = \int \frac{1}{1+s}\rho\, dv,$$

$$M_2 = \int \frac{s}{1+s}\rho\, dv,$$

et, par conséquent,

$$\Sigma = \frac{\int \frac{s}{1+s}\rho\, dv}{\int \frac{1}{1+s}\rho\, dv}. \tag{36}$$

Nous supposerons que la concentration varie assez lentement lorsqu'on s'élève dans la dissolution pour que le développement en série de s par rapport à z puisse se limiter au premier terme; au même degré d'approximation, $\frac{ds}{dz}$ aura une valeur constante; cette valeur constante, qui doit être négative (Chap. V, § IV), sera désignée par $(-K)$; en outre, nous supposerons négligeables les termes de l'ordre de K^2 ou de l'ordre du produit de K par la compressibilité de la dissolution.

Nous aurons

$$s = S + K(Z - z). \tag{37}$$

Moyennant l'égalité (37) et les approximations admises, nous aurons

$$\begin{aligned}\int \frac{s}{1+s}\,\rho(s,\varpi,T)\,dv = \quad & S\int \frac{1}{1+s}\,\rho(s,\varpi,T)\,dv \\ & + KZ\int \frac{1}{1+s}\,\rho(s,\varpi,T)\,dv \\ & - K\int z\,\frac{1}{1+s}\,\rho(s,\varpi,T)\,dv.\end{aligned}$$

Cette égalité, comparée à l'égalité (36), donne

$$(38)\qquad \Sigma = S + KZ - K\frac{\int z\,\frac{\rho(s,\varpi,T)}{1+s}\,dv}{\int \frac{\rho(s,\varpi,T)}{1+s}\,dv}.$$

Mais les approximations admises nous permettent d'écrire

$$(39)\qquad K\cdot\frac{\int z\,\frac{\rho(s,\varpi,T)}{1+s}\,dv}{\int \frac{\rho(s,\varpi,T)}{1+s}\,dv} = K\cdot\frac{\int z\,dv}{\int dv} = K\zeta,$$

ζ étant la hauteur, au-dessus du niveau origine HH', du centre de gravité du volume occupé par la dissolution.

Les égalités (38) et (39) donnent

$$(40)\qquad \Sigma + S + K(Z - \zeta).$$

Cette égalité (40) nous apprend en premier lieu qu'*au degré d'approximation employé ici, le niveau où le liquide a la contraction moyenne* Σ *est le niveau du centre de gravité du volume que la dissolution occupe dans l'osmomètre.*

Nous avons vu (Chap. V, § IV) que l'on pouvait calculer approximativement la valeur de $K = -\frac{ds}{dz}$. Cette valeur est, en général, fort petite; mais, ici, elle est multipliée par la différence $Z - \zeta$ qui est, en général, très grande; aussi la différence $(\Sigma - S)$ n'est-elle pas négligeable.

Cherchons la relation qui existe entre $(Z - Z')$ et la concentration moyenne Σ.

Nous avons [Chap. III, égalité (16)],

$$\frac{\partial F_1(s, \varpi, T)}{\partial s} + s\frac{\partial F_2(s, \varpi, T)}{\partial s} = 0.$$

Nous avons aussi [Chap. V, égalité (42)]

$$\frac{\partial F_2(s, \varpi, T)}{\partial s} ds = -(1+s)\frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s} d\Pi.$$

Nous avons enfin

$$d\Pi = -\frac{1}{\sigma(s, \varpi, T)} g\, dz.$$

Ces trois égalités donnent

$$(41) \qquad \frac{\partial F_1(s, \varpi, T)}{\partial s} ds = -gs(1+s)\frac{\dfrac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s}}{\sigma(s, \varpi, T)} dz.$$

Or l'égalité (34) peut s'écrire

$$g(Z - Z') = -\int_{\Sigma}^{S} \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds + \Psi'_1(\Pi', T) - F_1(\Sigma, \Pi, T)$$

ou bien, en vertu de l'égalité (41),

$$g(Z - Z') = g\int_{\zeta}^{Z} s(1+s)\frac{\partial}{\partial s}\log\sigma(s, \varpi, T)dz + \Psi'_1(\Pi', T) - F_1(\Sigma, \Pi, T).$$

La quantité $s(1+s)\frac{\partial}{\partial s}\log\sigma(s, \varpi, T)$ a un signe constant; il existe donc une valeur Σ' de s, comprise entre Σ et S, telle que l'on ait

$$\int_{\zeta}^{Z} s(1+s)\frac{\partial}{\partial s}\log\sigma(s, \varpi, T)dz = (Z - \zeta)\Sigma'(1+\Sigma')\frac{\partial}{\partial \Sigma'}\log\sigma(\Sigma', \varpi, T).$$

La compressibilité du liquide étant négligée, nous pouvons, dans l'expression de $\sigma(\Sigma', \varpi, T)$, laisser de côté la variable ϖ; alors l'ensemble des deux égalités précédentes donnera

$$g\left[(Z - Z') + (Z - \zeta)\Sigma'(1+\Sigma')\frac{\partial}{\partial \Sigma'}\log\sigma(\Sigma', T)\right]$$
$$= \Psi'_1(\Pi', T) - F_1(\Sigma, \Pi, T).$$

Le terme

$$g(Z-\zeta)\Sigma'(1+\Sigma')\frac{\partial}{\partial\Sigma'}\log\sigma(\Sigma', T)$$

peut être, sans erreur sensible, remplacé par

$$g(Z-\zeta)\Sigma(1+\Sigma)\frac{\partial}{\partial\Sigma}\log\sigma(\Sigma, T)$$

et nous trouvons alors la relation suivante entre la hauteur Z que la dissolution atteint dans l'osmomètre et la concentration moyenne Σ de la dissolution.

$$(42)\qquad \left\{\begin{aligned} & g\left[Z-Z')+(Z-\zeta)\Sigma(1+\Sigma)\frac{\partial}{\partial\Sigma}\log\sigma(\Sigma, T)\right] \\ & \quad = \Psi'_1(\Pi', T)-F_1(\Sigma, \Pi, T). \end{aligned}\right.$$

La hauteur à laquelle monte, dans un osmomètre, une dissolution de concentration MOYENNE *donnée ne dépend pas seulement de cette concentration et des pressions exercées sur le liquide dans l'osmomètre et dans la cuve; elle dépend encore, par la variable ζ, de la forme de l'osmomètre et de la profondeur à laquelle il est immergé.*

On parviendrait immédiatement à la relation (42), si l'on cherchait la condition d'équilibre entre le liquide de la cuve et le liquide de l'osmomètre, en négligeant la compressibilité de ces liquides et en supposant que la dissolution contenue dans l'osmomètre est homogène.

Dans ce cas, en effet, on voit sans peine que le système admet, pour potentiel thermodynamique total, la quantité

$$\Phi = M'_1[\Psi'_1(\Pi', T)+g\zeta']+\mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T)+(M_1+M_2)g\zeta,$$

ζ' étant la hauteur au-dessus du plan HH' du centre de gravité du volume que l'eau occupe dans la cuve.

Si une masse d'eau δM_1 passe de la cuve dans l'osmomètre, Φ éprouve une variation $\delta\Phi$; si l'on remarque que

$$F_1(\Sigma, \Pi, T) = \frac{\partial}{\partial M_1}\mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T).$$

on trouve sans peine

$$(43)\quad \delta\Phi = [F_1(\Sigma, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi', T) - g(Z' - \zeta)]\,\delta M_1 + (M_1 + M_2)\,g\,\delta\zeta.$$

Mais l'égalité

$$v\zeta = \int z\,dv$$

nous donne

$$(44)\qquad v\,\delta\zeta = (Z - \zeta)\,\delta v.$$

D'autre part,

$$v = (M_1 + M_2)\,\sigma(\Sigma, T),$$

en sorte que

$$(45)\quad \left\{\begin{aligned} \delta v &= \left[\sigma(\Sigma, T) + (M_1 + M_2)\frac{\partial\sigma(\Sigma, T)}{\partial\Sigma}\frac{\partial\Sigma}{\partial M_1}\right]\delta M_1 \\ &= \left[\sigma(\Sigma, T) - \Sigma(1 + \Sigma)\frac{\partial\sigma(\Sigma, T)}{\partial\Sigma}\right]\delta M_1. \end{aligned}\right.$$

Les égalités (44) et (45) donnent

$$(M_1 + M_2)\,\delta\zeta = (Z - \zeta)\left[1 - \Sigma(1 + \Sigma)\frac{\partial}{\partial\Sigma}\log\sigma(\Sigma, T)\right]\delta M_1.$$

Moyennant cette égalité, l'égalité (43) devient

$$(46)\quad \left\{\begin{aligned} \delta\Phi = \Big[&F_1(\Sigma, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi', T) + g(Z - Z') \\ &+ g(Z - \zeta)\Sigma(1 + \Sigma)\frac{\partial\log\sigma(\Sigma, T)}{\partial\Sigma}\Big]\delta M_1. \end{aligned}\right.$$

On obtiendra la condition d'équilibre en égalant cette quantité à zéro, ce qui redonnera, comme nous l'avions annoncé, l'égalité (42).

ERRATA.

Page 52, égalité (4); ajouter au second membre le terme

$$+ S\left\{\left[V\frac{\partial\rho}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial x}\right]\delta x + \left[V\frac{\partial\rho}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial y}\right]\delta y + \left[V\frac{\partial\rho}{\partial z} + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial z}\right]\delta z\right\}$$
$$\times\,[\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\,dS.$$

Page 52, égalité (5); retrancher le même terme au second membre.

Page 54, égalité (13); retrancher le même terme au premier membre; ajouter au second membre le terme

$$
\begin{aligned}
+ \mathrm{S} \quad & \gamma_1 \left[\frac{\partial(\rho\mu_1)}{\partial x} \delta x + \frac{\partial(\rho\mu_1)}{\partial y} \delta y + \frac{\delta(\rho\mu_1)}{\partial z} \delta z \right] \\
& + \gamma_2 \left[\frac{\partial(\rho\mu_2)}{\partial x} \delta x + \frac{\partial(\rho\mu_2)}{\partial y} \delta y + \frac{\partial(\rho\mu_2)}{\partial z} \delta z \right] \\
& + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& + \gamma_n \left[\frac{\partial(\rho\mu_n)}{\partial x} \delta x + \frac{\partial(\rho\mu_n)}{\partial y} \delta y + \frac{\partial(\rho\mu_n)}{\partial z} \delta z \right] \\
& \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, d\mathrm{S}.
\end{aligned}
$$

Page 55, égalité (19); ajouter au second membre le terme

$$
\begin{aligned}
+ \mathrm{S} & \left[\frac{\partial(\rho\mu_1)}{\partial x} \delta x + \frac{\partial(\rho\mu_1)}{\partial y} \delta y + \frac{\partial(\rho\mu_1)}{\partial z} \delta z \right] \\
& \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, d\mathrm{S}.
\end{aligned}
$$

Page 55, égalités (20); ajouter au second terme de la première de ces égalités le terme précédent, et au second membre de chacune des autres un terme analogue.

Page 56, égalité (21); du premier membre, retrancher le terme précédent.

Page 56, égalité (23); au premier membre, ajouter le terme

$$
\begin{aligned}
- \mathrm{S} \Big\{ & \left[\mathrm{V} \frac{\partial\rho}{\partial x} + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial x} \right] \delta x + \left[\mathrm{V} \frac{\partial\rho}{\partial y} + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial y} \right] \delta y + \left[\mathrm{V} \frac{\partial\rho}{\partial z} + \frac{\partial(\rho\zeta)}{\partial z} \right] \delta z \Big\} \\
& \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, d\mathrm{S}.
\end{aligned}
$$

Page 65, égalité (46); ajouter au second membre le terme

$$
\begin{aligned}
\mathrm{S} \Big\{ & \left[\mathrm{V}_1 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_1} \right] \left(\frac{\partial\rho_1}{\partial x} \delta x + \frac{\partial\rho_1}{\partial y} \delta y + \frac{\partial\rho_1}{\partial z} \delta z \right) \\
& + \left[\mathrm{V}_2 + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_2} \right] \left(\frac{\partial\rho_2}{\partial x} \delta x + \frac{\partial\rho_2}{\partial y} \delta y + \frac{\partial\rho_2}{\partial z} \delta z \right) \\
& + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& + \left[\mathrm{V}_n + \frac{\partial(\rho\xi)}{\partial\rho_n} \right] \left(\frac{\partial\rho_n}{\partial x} \delta x + \frac{\partial\rho_n}{\partial y} \delta y + \frac{\partial\rho_n}{\partial z} \delta z \right) \\
& \times [\cos(n_i, x)\,\delta x + \cos(n_i, y)\,\delta y + \cos(n_i, z)\,\delta z]\, d\mathrm{S}.
\end{aligned}
$$

Page 66, égalité (47); retrancher du second membre le même terme.

Page 67, égalité (50); retrancher du premier membre le même terme; ajouter au facteur entre [ ], qui figure au second membre, le

terme

$$-\mathbf{S}\left(\frac{\partial \rho_l}{\partial x}\delta x + \frac{\partial \rho_l}{\partial y}\delta y + \frac{\partial \rho_l}{\partial z}\delta z\right)$$
$$\times\left[\cos(n_l, x)\,\delta x + \cos(n_l, y)\,\delta y + \cos(n_l, z)\,\delta z\right] dS.$$

Page 67, égalité (52); ajouter au premier membre le terme précédent.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

INTRODUCTION HISTORIQUE 1

CHAPITRE I. — DU POTENTIEL THERMODYNAMIQUE INTERNE D'UN MÉLANGE FLUIDE. 11

§ I. Des variables qui définissent un élément fluide..... 11
§ II. Le potentiel thermodynamique interne d'un mélange de fluides... 13
§ III. Cas des gaz parfaits..... 16
§ IV. Formules relatives aux mélanges de deux substances..... 17
§ V. Autre système de variables propres à définir l'état du mélange... 18

CHAPITRE II. — ÉQUILIBRE D'UN MÉLANGE FLUIDE SOUS L'ACTION DE FORCES EXTÉRIEURES 20

§ I. Équilibre d'un mélange fluide sous l'action de forces extérieures... 20
§ II. Cas d'un mélange de deux substances..... 29
§ III. Application des formules précédentes aux mélanges de gaz parfaits..... 33
§ IV. Autre solution du problème de l'équilibre d'un mélange de fluides. 36

CHAPITRE III. — LE POTENTIEL THERMODYNAMIQUE SOUS PRESSION CONSTANTE . 44

§ I. Cas où les forces extérieures se réduisent aux pressions extérieures. 44
§ II. Potentiel thermodynamique sous la pression constante Π..... 45
§ III. Nouvelle forme des conditions d'équilibre..... 49

CHAPITRE IV. — STABILITÉ DE L'ÉQUILIBRE D'UN MÉLANGE FLUIDE..... 50

§ I. Variation seconde du potentiel thermodynamique d'un mélange fluide à surface libre..... 50
§ II. Stabilité de l'équilibre d'un mélange homogène..... 58
§ III. Stabilité de l'équilibre d'un fluide à surface libre..... 62
§ IV. Autre solution du problème relatif à la stabilité de l'équilibre d'un mélange fluide..... 64

CHAPITRE V. — CONSÉQUENCES DE LA STABILITÉ D'UN MÉLANGE HOMOGÈNE..... 72

§ I. Compressibilité isothermique d'un mélange homogène..... 72
§ II. Compressibilité isentropique d'un mélange homogène..... 75
§ III. Variations de densité et de composition au sein d'un mélange en équilibre sous l'action de forces extérieures 77
§ IV. Conséquence relative au potentiel thermodynamique sous pression constante..... 81
§ V. Autre conséquence, analogue à la précédente 87

Pages

CHAPITRE VI. — LE MOUVEMENT DES FLUIDES MELANGÉS 91

§ I. Équations du mouvement des fluides mélangés 91
§ II. Cas où la température du mélange est uniforme et constante 97
§ III. Cas des gaz parfaits 101
§ IV. Propagation du son dans un mélange fluide 102
§ V. Détermination des fonctions ψ_i 108

CHAPITRE VII. — LES PHÉNOMÈNES D'OSMOSE 110

§ I. Condition générale de l'équilibre osmotique 110
§ II. Cas où les forces extérieures se réduisent aux pressions extérieures 117
§ III. Problème de M. J.-H. Van't Hoff 121
§ IV. L'expérience de Dutrochet 125

ERRATA 132

19383 Paris — Impr. GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Pages

CHAPITRE VI. — LE MOUVEMENT DES FLUIDES MELANGÉS 91

§ I. Équations du mouvement des fluides mélangés 91
§ II. Cas où la température du mélange est uniforme et constante 97
§ III. Cas des gaz parfaits 101
§ IV. Propagation du son dans un mélange fluide 102
§ V. Détermination des fonctions ψ_i 108

CHAPITRE VII. — LES PHÉNOMÈNES D'OSMOSE 110

§ I. Condition générale de l'équilibre osmotique 110
§ II. Cas où les forces extérieures se réduisent aux pressions extérieures 117
§ III. Problème de M. J.-H. Van't Hoff 121
§ IV. L'expérience de Dutrochet 125

ERRATA 132

19383 Paris — Impr. GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

TRAVAUX ET MÉMOIRES DES FACULTÉS DE LILLE

MÉMOIRES PARUS

TOME I

N° 1. — PAUL PAINLEVÉ : *Transformation des fonctions* V (x, y, z) *qui satisfont à l'équation* $\Delta V = 0$.
Prix. . . 1 fr. 75

N° 2. — PIERRE DUHEM : *Des corps diamagnétiques.*
Prix. . . 3 fr. 50

N° 3. — PAUL FABRE. *Le Polyptyque du chanoine Benoit* — ETUDE SUR UN MANUSCRIT DE LA BIBLIOTHÈQUE DE CAMBRAI — avec une reproduction en phototypie sur papier de Hollande. Prix. . . 3 fr. 50

N° 4. — A. & P. BUISINE : *La Cire des Abeilles* (Analyse et falsifications).
Prix. . . 4 fr.

N° 5. — PIERRE DUHEM : *Sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux* (avec figures). Prix. . . 7 fr.

TOME II

N° 6. — C. EG. BERTRAND : *Remarques sur le Lépidodendron Hartcourtii de Witham* (avec planches). Prix. . . 10 fr.

N° 7. — ETIENNE BARTIN : *Études sur le régime dotal.*
Prix. . . 3 fr.

N° 8. — P. DUHEM : *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits.*
Prix. . . 6 fr.

N° 9. — PAUL HALLEZ : *Morphogénie générale et affinités des Turbellariés.* Prix. . . 2 fr.

TOME III

N° 10. — MÉDÉRIC DUFOUR : *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec.* Prix. . . 4 fr.

N° 11. — DUHEM : *Dissolutions et mélanges.* 1er Mémoire : *Équilibre et mouvement des fluides mélangés.* Prix. . . 4 fr. 50.

Atlas n° 1. — F. TOURNEUX : *Atlas d'embryologie des organes génitaux urinaires.*

SOUS PRESSE :

PAINLEVÉ. — *Les principes de la Mécanique.*

DUHEM : *Dissolutions et mélanges.* 2e Mémoire : *Propriétés physiques des dissolutions.* 3e Mémoire : *Les mélanges doubles.*

BULLETIN DES FACULTÉS DE LILLE (1re ET 2e ANNÉES).

12

UNIVERSITÉ DE FRANCE

LSoc 1636.10

TRAVAUX & MÉMOIRES

DES

FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 12.

P. DUHEM. — DISSOLUTIONS & MÉLANGES

Deuxième Mémoire : LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DISSOLUTIONS

LILLE

AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

EN VENTE

à LILLE, à La Librairie Générale, rue Faidherbe, 11 et 13.

à PARIS, chez : Gauthier-Villars et Fils, 55, quai des Gds-Augustins.

— Alph. Picard, rue Bonaparte, 82.

— à La Librairie du Recueil Général des Lois et des Arrêts. — L. Larose et Forcel, éditeurs, 22, rue Soufflot.

UNIVERSITÉ DE FRANCE

TRAVAUX & MÉMOIRES
DES
FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 12.

P. DUHEM. — DISSOLUTIONS & MÉLANGES

Deuxième Mémoire : LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DISSOLUTIONS

LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

122/2.70

L'Univ. de Lille

Le Conseil Général des Facultés de Lille a ordonné l'impression de ce mémoire, le 26 Avril 1893.

L'impression a été achevée, chez GAUTHIER-VILLARS & FILS, *en Septembre 1893.*

DISSOLUTIONS ET MÉLANGES

DEUXIÈME MÉMOIRE :

LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DISSOLUTIONS

PAR

P. DUHEM

Chargé d'un Cours complémentaire de Physique mathématique et de Cristallographie à la Faculté des Sciences de Lille.

TRAVAUX ET MÉMOIRES DES FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 12.

LILLE

AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

DISSOLUTIONS ET MÉLANGES.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DISSOLUTIONS,

Par M. P. DUHEM,

Chargé d'un Cours complémentaire de Physique mathématique
et de Cristallographie à la Faculté des Sciences de Lille.

INTRODUCTION.

Le présent Mémoire est consacré à l'étude des systèmes où se trouve un corps solide, liquide ou gazeux en présence d'un mélange fluide de ce corps et d'une autre substance; tels sont les systèmes formés par un sel solide en présence d'une dissolution du même sel dans un liquide; par une dissolution en présence du dissolvant congelé; par une dissolution d'un corps fixe dans un corps volatil en présence de la vapeur du dissolvant.

Les principes dont nous faisons usage sont ceux qui ont été posés par M. Gibbs dans son Ouvrage *Sur l'équilibre des substances hétérogènes*. Ici, comme dans plusieurs parties de son œuvre, l'illustre professeur de New Hawen s'est contenté de poser les équations fondamentales, laissant à d'autres le soin d'en déduire le détail des conséquences.

Ce détail des conséquences, qui pénètre jusqu'au contact des faits d'expérience, mérite d'être examiné de près, car c'est lui qui intéresse surtout le physicien et le chimiste; c'est lui qui fournit les relations dont la vérification numérique contrôle la théorie, les explications minutieuses qui éclairent et fécondent les données de l'expérience.

Dès 1858, dans un Mémoire qui restera l'un des plus beaux

monuments de son génie, G. Kirchhoff avait montré quelle était la puissance de la Thermodynamique dans l'analyse des phénomènes de dissolution; les lois qu'il a découvertes touchant la chaleur de dissolution des gaz et des sels sont aujourd'hui classiques; tous les Traités de Physique les reproduisent.

Malheureusement, la méthode employée par G. Kirchhoff n'était pas générale; une foule de questions posées par l'étude des dissolutions ne pourraient être traitées par cette méthode.

Il nous a donc paru désirable de prendre les principes posés par M. Gibbs pour point de départ d'une étude détaillée et approfondie des propriétés des dissolutions; c'est l'objet que, depuis plusieurs années, nous avons poursuivi dans un certain nombre de publications. Aujourd'hui, nous réunissons, dans ce Mémoire et dans celui qui lui fera suite, les résultats de nos recherches.

Les travaux, si féconds en idées nouvelles, de M. J.-H. Van't Hoff, ont vivement attiré l'attention vers les propriétés des solutions très diluées et, en particulier, vers un certain nombre de lois que l'expérience y trouve vérifiées, du moins d'une manière approchée; les recherches par là provoquées se soudent en bien des points avec celles qu'ont suggérées les hypothèses de M. Berthelot, de M. de Coppet, de M. Rüdorff, de M. Raoult, de M. Svante Arrhenius sur l'état des corps en dissolution. De là sont issus les remarquables travaux théoriques de M. Max Planck, de M. Ed. Riecke, de M. Nernst et d'une foule de physiciens sur es dissolutions infiniment étendues.

Nos recherches n'ont pas été poursuivies dans la même direction que celles dont nous venons de parler. Sans doute, nous n'avons voulu laisser de côté ni les propriétés des solutions très étendues, ni les diverses lois que M. Van't Hoff a si vivement éclairées en marquant l'analogie des corps très dilués avec les gaz parfaits; mais nous n'avons jamais traité les solutions diluées d'une manière directe; nous les avons toujours étudiées comme cas particuliers de dissolutions de concentration quelconque; nous n'avons jamais pris les lois approchées de M. Van't Hoff comme point de départ de notre analyse; nous nous sommes contenté de rechercher quelles simplifications elles apportaient aux résultats généraux, après que ces derniers avaient été établis et discutés.

Cette méthode est, croyons-nous, plus capable qu'aucune autre d'éclairer la théorie des dissolutions. En effet, en Physique, il ne suffit pas d'obtenir des lois et des formules; il est encore essentiel de connaître quelle part d'hypothèse, d'empirisme, d'approximation renferme chacune de ces lois et de ces formules. Il ne faut pas, par exemple, regarder comme une conséquence nécessaire de la Thermodynamique une formule dont la démonstration emploie non seulement les principes de la Thermodynamique, mais encore une loi expérimentale, exacte ou approchée, que l'on pourrait nier sans contredire à ces principes; il ne faut pas attribuer une rigueur absolue à une proposition établie en appliquant la loi de Mariotte à un gaz.

Nous avons cherché à éviter toute erreur de ce genre en marquant avec précision les approximations et les hypothèses secondaires qui pèsent sur chacune de nos propositions. Quant à la théorie de l'état des corps en dissolution, nous avons pensé que les diverses conceptions émises à ce sujet étaient encore trop problématiques pour que nous puissions en aborder l'examen dans cette publication, destinée à exposer ce que l'on sait de plus certain sur les dissolutions et les mélanges.

CHAPITRE I.

GÉNÉRALITÉS.

§ I. — Rappel de quelques formules.

Nous commencerons par rappeler ici quelques-unes des formules que nous avons établies dans notre premier Mémoire.

Un mélange homogène des fluides 1, 2, ..., n, soumis à la pression constante Π et porté à la température absolue T, admet un potentiel thermodynamique total $\mathfrak{H}$, qui dépend des masses M_1, M_2, ..., M_n, de la pression Π et de la température T [Chap. III, égalité (4)]

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}(M_1, M_2, \ldots, M_n, \Pi, T). \tag{1}$$

Posons [Chap. III, égalités (5)]

$$(2)\qquad F_1 = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial M_1}, \qquad F_2 = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial M_2}, \qquad \ldots, \qquad F_n = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial M_n}.$$

La fonction $\mathfrak{H}$ étant une fonction homogène et du premier degré des variables $M_1, M_2, \ldots, M_n$, nous aurons [Chap. III, égalité (6)]

$$(3)\qquad M_1 F_1 + M_2 F_2 + \ldots + M_n F_n = \mathfrak{H}$$

et aussi [Chap. III, égalités (7)]

$$(4)\qquad \left\{\begin{array}{l} M_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2 \dfrac{\partial F_1}{\partial M_2} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_1}{\partial M_n} = 0, \\ M_1 \dfrac{\partial F_2}{\partial M_1} + M_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial M_2} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_2}{\partial M_n} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ M_1 \dfrac{\partial F_n}{\partial M_1} + M_2 \dfrac{\partial F_n}{\partial M_2} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_n}{\partial M_n} = 0. \end{array}\right.$$

Les identités

$$\frac{\partial F_i}{\partial M_j} = \frac{\partial F_j}{\partial M_i}$$

permettent de remplacer les égalités (4) par les égalités

$$(5)\qquad \left\{\begin{array}{l} M_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial M_1} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_n}{\partial M_1} = 0, \\ M_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial M_2} + M_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial M_2} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_n}{\partial M_2} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ M_1 \dfrac{\partial F_1}{\partial M_n} + M_2 \dfrac{\partial F_2}{\partial M_n} + \ldots + M_n \dfrac{\partial F_n}{\partial M_n} = 0. \end{array}\right.$$

Dans le cas où le mélange se compose seulement de deux corps, 1 et 2, si l'on pose

$$(6)\qquad s = \frac{M_2}{M_1},$$

les fonctions F_1 et F_2 s'exprimeront en fonctions de s, Π, T, et les égalités (4) et (5) pourront être remplacées par l'égalité [Chap. III, égalité (16)]

$$(7)\qquad \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s\,\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0.$$

L'étude de la stabilité de l'équilibre d'un mélange montre que la forme quadratique [Chapitre V, (35)]

$$(8)\qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_1^2} X_1^2 + \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_2^2} X_2^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_n^2} X_n^2 + 2 \sum_{ij} \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_i \partial M_j} X_i X_j,$$

dans laquelle les variables $X_1, X_2, \ldots, X_n$ sont arbitraires, est une forme définie positive. Cette condition exige, en particulier, que l'on ait

$$(9)\qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_1^2} > 0, \qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_2^2} > 0, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial M_n^2} > 0,$$

ou bien, en vertu des égalités (2),

$$(10)\qquad \frac{\partial F_1}{\partial M_1} > 0, \qquad \frac{\partial F_2}{\partial M_2} > 0, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial F_n}{\partial M_n} > 0.$$

Dans le cas d'un mélange de deux substances, on a

$$(11)\qquad \frac{\partial F_1}{\partial s} < 0, \qquad \frac{\partial F_2}{\partial s} > 0.$$

Imaginons qu'une cloison perméable au fluide 1, mais imperméable au fluide 2, sépare un volume v qui renferme un mélange de ces deux fluides d'un autre volume v', qui renferme le fluide 1 à l'état de pureté; soit Π la pression en un point du volume v; soit Π' la pression en un point du volume v', soit $\Psi'_1(\Pi', T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du corps 1 à l'état de pureté; la condition d'équilibre est [Chap. IV, égalité (27)]

$$(12)\qquad F_1(s, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi', T),$$

condition qui peut encore s'écrire, en désignant par $u_1(\varpi, T)$ le volume spécifique du corps 1, sous la pression ϖ, à la température T [Chap. VII, égalité (29)],

$$(13)\qquad \Psi'_1(\Pi, T) - F_1(s, \Pi, T) = \int_{\Pi'}^{\Pi} u_1(\varpi, T)\, d\varpi.$$

Si l'on néglige la compressibilité du fluide 1, l'égalité (13) deviendra [Chap. VII, égalité (30)]

$$(14)\qquad \Psi'_1(\Pi, T) - F_1(s, \Pi, T) = u_1(T)(\Pi - \Pi').$$

Cette relation donne une signification simple à la *pression osmotique* $(\Pi' - \Pi)$.

Une autre dissolution d'un sel différent, ayant pour concentration $\mathcal{S}$, et dans laquelle la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant est $\mathcal{F}_1(\mathcal{S}, \Pi, T)$ sera *isotonique* à la précédente, si l'on a [Chap. VII, égalité (31)]

$$F_1(s, \Pi, T) = \mathcal{F}_1(\mathcal{S}, \Pi, T). \tag{15}$$

Telles sont les relations dont nous aurons à faire constamment usage dans la suite.

§ II. — Énoncé d'une loi approchée.

Supposons qu'un liquide, que nous désignerons par l'indice o, ait, à la température T, sous la pression Π, dissous d'autres corps que nous désignerons par les indices 1, 2, ..., n. Soit M_0 la masse du dissolvant que renferme le mélange; soient $M_1, M_2, \ldots, M_n$ les masses des corps 1, 2, ..., n qui y sont dissous; soient $\varpi_1, \varpi_2, \ldots, \varpi_n$ les poids moléculaires des corps 1, 2, ..., n. Nous dirons que *les corps* 1, 2, ..., n *appartiennent à une même série par rapport au dissolvant* o, *si*, *quels que soient* $M_0, M_1, M_2, \ldots, M_n$, *on a*, EXACTEMENT *ou* APPROXIMATIVEMENT,

$$\varpi_1 \frac{\partial F_0}{\partial M_1} = \varpi_2 \frac{\partial F_0}{\partial M_2} = \ldots = \varpi_n \frac{\partial F_0}{\partial M_n}, \tag{16}$$

égalités qui peuvent encore s'écrire, en vertu des identités

$$\frac{\partial F_i}{\partial M_j} = \frac{\partial F_j}{\partial M_i},$$

$$\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_0} = \varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_0} = \ldots = \varpi_n \frac{\partial F_n}{\partial M_0}. \tag{16 bis}$$

Cette définition posée, nous pourrons énoncer la loi suivante [1], dont les applications aux diverses propriétés des dissolutions sont constamment vérifiées par l'expérience :

---

[1] P. DUHEM, *Sur quelques propriétés des dissolutions* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 5; 1888).

Tous les corps qui peuvent se dissoudre dans un même dissolvant sont susceptibles de se ranger en un petit nombre de séries.

Qu'expriment les égalités (16), vérifiées par les divers corps d'une même série?

Supposons que, laissant constante la masse M_0 du dissolvant, nous fassions varier les masses M_1, M_2, ..., M_n des corps dissous, mais de telle sorte que l'expression

$$\frac{M_1}{\varpi_1} + \frac{M_2}{\varpi_2} + \ldots + \frac{M_n}{\varpi_n}$$

demeure constante. Quelle sera la variation subie par la fonction F_0? Cette variation sera évidemment

$$dF_0 = \frac{\partial F_0}{\partial M_1} dM_1 + \frac{\partial F_0}{\partial M_2} dM_2 + \ldots + \frac{\partial F_0}{\partial M_n} dM_n,$$

ou bien, en désignant par λ la valeur commune des quantités

$$\varpi_1 \frac{\partial F_0}{\partial M_1}, \qquad \varpi_2 \frac{\partial F_0}{\partial M_2}, \qquad \ldots, \qquad \varpi_n \frac{\partial F_0}{\partial M_n},$$

$$dF_0 = \lambda \left(\frac{1}{\varpi_1} dM_1 + \frac{1}{\varpi_2} dM_2 + \ldots + \frac{1}{\varpi_n} dM_n \right),$$

quantité qui est égale à o, puisque, par hypothèse,

$$\frac{M_1}{\varpi_1} + \frac{M_2}{\varpi_2} + \ldots + \frac{M_n}{\varpi_n} = \text{const.}$$

Nous pourrons donc, en donnant aux quantités

$$(17) \qquad N_1 = \frac{M_1}{\varpi_1}, \qquad N_2 = \frac{M_2}{\varpi_2}, \qquad \ldots, \qquad N_n = \frac{M_n}{\varpi_n}$$

le nom de *nombres de molécules* des corps 1, 2, ..., n dissous dans la masse M_0 du dissolvant, dire que :

La fonction potentielle thermodynamique du dissolvant ne subit aucune variation lorsque, sans changer la masse du dissolvant, on remplace un certain nombre de molécules d'un corps dissous par un nombre égal de molécules d'un autre corps de la même série.

En particulier, nous pouvons énoncer la proposition suivante :

Avec un même dissolvant o, *formons n dissolutions contenant chacune un seul des corps* 1, 2, ..., *n, qui composent une même série par rapport à ce dissolvant. Dans toutes ces dissolutions, la fonction potentielle du dissolvant aura la même valeur si les concentrations de ces dissolutions sont entre elles comme les poids moléculaires des corps dissous; ou, en d'autres termes, si, dans chacune de ces dissolutions, l'unité de masse du dissolvant renferme le même nombre de molécules du corps dissous.*

Ce que nous venons de dire pour divers corps dissous qui appartiennent à la même série par rapport à un même dissolvant, nous pouvons le répéter textuellement pour des *dissolvants qui appartiennent à une même série par rapport à un même corps dissous.* Nous devrons seulement remplacer la concentration (rapport de la masse du corps dissous à la masse du dissolvant) par l'inverse de la concentration (rapport de la masse du dissolvant à la masse du corps dissous). Nous pourrons donc énoncer la proposition suivante :

Avec n dissolvants o', o'', ..., o$^{(n)}$, *qui appartiennent à la même série par rapport au corps dissous* 1, *formons n dissolutions de ce corps* 1 ; *dans toutes ces dissolutions, la fonction potentielle du corps dissous aura la même valeur, si les concentrations* s', s'', ..., $s^{(n)}$ *sont en raison inverse des poids moléculaires* ϖ'_0, ϖ''_0, ..., $\varpi^{(n)}_0$ *des dissolvants.*

Ainsi on aura

$$F'_1(s', \Pi, T) = F''_1(s'', \Pi, T) = \ldots = F^{(n)}_1(s^{(n)}, \Pi, T),$$

si l'on a

$$(a) \qquad \varpi'_0 s' = \varpi''_0 s'' = \ldots = \varpi^{(n)}_0 s^{(n)}.$$

On aura donc

$$\frac{\partial F'_1(s', \Pi, T)}{\partial s'} \delta s' = \frac{\partial F''_1(s'', \Pi, T)}{\partial s''} \delta s'' = \ldots = \frac{\partial F^{(n)}_1(s^{(n)}, \Pi, T)}{\partial s^{(n)}} \delta s^{(n)}.$$

si l'on a à la fois les égalités (a) et les égalités

$$(b) \qquad \varpi'_0\,\delta s' = \varpi''_0\,\delta s'' = \ldots = \varpi^{(n)}_0\,\delta s^{(n)}.$$

On a donc, moyennant les égalités (a),

$$(c) \qquad \frac{1}{\varpi'_0}\,\frac{\partial F'_1(s', \Pi, T)}{\partial s'} = \frac{1}{\varpi''_0}\,\frac{\partial F''_1(s'', \Pi, T)}{\partial s''} = \ldots = \frac{1}{\varpi^{(n)}_0}\,\frac{\partial F^{(n)}_1(s^{(n)}, \Pi, T)}{\partial s^{(n)}}.$$

Mais on a

$$(d) \qquad s^{(i)}\,\frac{\partial F^{(i)}_1(s^{(i)}, \Pi, T)}{\partial s^{(i)}} + \frac{\partial F^{(i)}_0(s^{(i)}, \Pi, T)}{\partial s^{(i)}} = 0.$$

Les égalités (a), (c), (d) donnent, pour divers dissolvants qui forment une même série par rapport au corps dissous,

$$\frac{\partial F'_0(s', \Pi, T)}{\partial s'} = \frac{\partial F''_0(s'', \Pi, T)}{\partial s''} = \ldots = \frac{\partial F^{(n)}_0(s^{(n)}, \Pi, T)}{\partial s^{(n)}},$$

pourvu que les égalités (a) soient vérifiées.

Trois corps, A, B, C, peuvent se mélanger deux à deux. Je suppose, en premier lieu, que les corps A et B appartiennent à une même série par rapport au corps C; on a alors, en vertu des égalités (16),

$$(18) \qquad \varpi_A\,\frac{\partial F_C}{\partial M_A} = \varpi_B\,\frac{\partial F_C}{\partial M_B}.$$

Je suppose, en second lieu, que les corps B et C appartiennent à une même série par rapport au corps A; on a alors, en vertu des mêmes égalités (16),

$$(19) \qquad \varpi_B\,\frac{\partial F_A}{\partial M_B} = \varpi_C\,\frac{\partial F_A}{\partial M_C}.$$

Si l'on observe que l'on a

$$\frac{\partial F_A}{\partial M_C} = \frac{\partial F_C}{\partial M_A},$$

on pourra déduire des égalités (18) et (19) l'égalité

$$\varpi_A\,\frac{\partial F_A}{\partial M_B} = \varpi_C\,\frac{\partial F_C}{\partial M_B}.$$

Celle-ci, comparée aux égalités (16 *bis*), montre que les deux

corps A et C appartiennent à une même série par rapport au dissolvant B.

On peut donc énoncer le théorème suivant :

Trois corps, A, B, C, *sont miscibles deux à deux.*

Par rapport au dissolvant C, *les corps* A *et* B *appartiennent à une même série; par rapport au dissolvant* A, *les corps* B *et* C *appartiennent à une même série.*

Dans ces conditions, on est assuré que, par rapport au dissolvant B, *les corps* A *et* C *appartiennent à une même série.*

D'après les recherches de M. Raoult, dont il sera fait mention au Chapitre III, l'acide acétique et l'acide formique appartiennent à une même série par rapport à la benzine; la benzine et l'acide formique appartiennent à la même série par rapport à l'acide acétique; donc l'acide acétique et la benzine doivent appartenir à la même série par rapport à l'acide formique; c'est ce que confirment les expériences de M. Raoult.

§ III. — Application de la loi précédente aux phénomènes osmotiques.

Soient n corps $1, 2, \ldots, n$. Prenons de ces corps des masses $M_1, M_2, \ldots, M_n$, qui soient entre elles comme les poids moléculaires $\varpi_1, \varpi_2, \ldots, \varpi_n$:

$$\frac{M_1}{\varpi_1} = \frac{M_2}{\varpi_2} = \ldots = \frac{M_n}{\varpi_n}.$$

Dissolvons ces n corps dans n masses égales à M_0 d'un même dissolvant; nous aurons n dissolutions, dont les concentrations

$$s_1 = \frac{M_1}{M_0}, \qquad s_2 = \frac{M_2}{M_0}, \qquad \ldots, \qquad s_n = \frac{M_n}{M_0}$$

seront entre elles comme les poids moléculaires $\varpi_1, \varpi_2, \ldots, \varpi_n$:

$$\frac{s_1}{\varpi_1} = \frac{s_2}{\varpi_2} = \ldots = \frac{s_n}{\varpi_n}.$$

Si ces corps appartiennent tous à la même série par rapport au dissolvant o, nous aurons

$$F_0(s_1, \Pi, T) = F_0(s_2, \Pi, T) = \ldots = F_0(s_n, \Pi, T).$$

Donc, d'après l'égalité (15), ces n dissolutions seront isotoniques à toute température et sous toute pression.

Si donc n corps appartiennent à la même série par rapport à un même dissolvant, les dissolutions obtenues en mêlant à l'unité de masse du dissolvant un même nombre de molécules de ces divers corps sont isotoniques entre elles.

M. H. de Vries [1] a trouvé ainsi que, si l'on formait des solutions aqueuses de sucre de canne, de sucre de canne interverti, d'acide malique, d'acide tartrique, d'acide citrique, dont les concentrations fussent entre elles comme les poids moléculaires des corps dissous, ces concentrations étaient sensiblement isotoniques entre elles; le sucre de canne, le sucre de canne interverti, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide tartrique forment donc une même série par rapport à l'eau prise comme dissolvant.

Le même auteur a montré que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure d'ammonium, le bromure de potassium, l'iodure de potassium, le nitrate sodique, le nitrate potassique, l'acétate potassique et le citrate monopotassique formaient une même série par rapport à l'eau prise comme dissolvant; mais cette série est distincte de la précédente. En mêlant à une même masse d'eau un même nombre de molécules de sucre de canne ou de chlorure de sodium, on obtient deux dissolutions qui ne sont ni exactement ni approximativement isotoniques.

Le carbonate de potasse, le sulfate de potasse, le métaphosphate de potasse forment une troisième série.

§ IV. — Solutions diluées.

Considérons, pour un mélange déterminé des corps 0 et 1, la quantité

$$F_0(s, \Pi, T),$$

et faisons l'HYPOTHÈSE SUIVANTE :

---

[1] H. DE VRIES, *Eine methode zur Analyse der Turgorkraft* (*Pringsheim's Jahrbücher*, XIV).

Pour les valeurs de s voisines de o, *les quantités*

$$\frac{\partial F_0(s, \Pi, T)}{\partial s}, \qquad \frac{\partial^2 F_0(s, \Pi, T)}{\partial s^2}$$

ont des valeurs finies.

Pour la valeur o de s, nous savons que la fonction $F_0(s, \Pi, T)$ se réduit à $\Psi'_0(\Pi, T)$.

Nous aurons donc, pour les valeurs très petites de s,

$$F_0(s, \Pi, T) - \Psi'_0(\Pi, T) = \varphi(\Pi, T)s, \tag{20}$$

en posant

$$\varphi(\Pi, T) = \left[\frac{\partial F_0(s, \Pi, T)}{\partial s}\right]_{s=0}. \tag{21}$$

Soit $P = \Pi' - \Pi$ la pression osmotique relative à la dissolution diluée dont s est la concentration. L'égalité (15), dans laquelle est négligée la compressibilité du dissolvant pur, jointe à l'égalité (20), donnera

$$u_0(T)P = -\varphi(\Pi, T)s. \tag{22}$$

L'égalité

$$F_0 = \frac{\partial}{\partial M_0}\mathfrak{H}(M_0, M_1, \Pi, T)$$

donne

$$\frac{\partial F_0}{\partial \Pi} = \frac{\partial^2}{\partial M_0 \partial \Pi}\mathfrak{H}(M_0, M_1, \Pi, T). \tag{23}$$

Mais

$$\frac{\partial \mathfrak{H}(M_0, M_1, \Pi, T)}{\partial \Pi} = (M_0 + M_1)\sigma(s, \Pi, T),$$

$\sigma(s, \Pi, T)$ étant le volume spécifique de la dissolution de concentration s, à la température T, sous la pression Π. On a $s = \frac{M_1}{M_0}$ et, par conséquent,

$$\frac{\partial s}{\partial M_0} = -\frac{M_1}{M_0^2} = -\frac{s}{M_0}.$$

L'égalité précédente donne donc sans peine

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{H}(M_0, M_1, \Pi, T)}{\partial \Pi \partial M_0} = (1 + s)\sigma(s, \Pi, T) - s(1 + s)\frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

ou bien, en vertu de l'égalité (23),

$$\frac{\partial F_0(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = (1+s)\,\sigma(s, \Pi, T) - s(1+s)\frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

Cette égalité, à son tour, donne

$$\frac{\partial^2 F_0(s, \Pi, T)}{\partial \Pi\, \partial s} = -2s\frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} - s(1+s)\frac{\partial^2 \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s^2}.$$

Dans cette égalité, faisons $s = 0$; le premier membre devient $\frac{\partial \varphi(\Pi, T)}{\partial \Pi}$, tandis que le second se réduit à 0; on a donc

$$\frac{\partial \varphi(\Pi, T)}{\partial \Pi} = 0. \tag{24}$$

La fonction φ dépend seulement de la température T, en sorte que l'égalité (22) devient

$$P = -\frac{\varphi(T)}{u_0(T)}\,s. \tag{25}$$

A une température donnée, la pression osmotique relative à une solution très diluée de nature donnée est proportionnelle à la concentration de la dissolution.

Cette conséquence de l'hypothèse indiquée au début de ce paragraphe est vérifiable par l'expérience.

M. Pfeffer [1] a trouvé que cette loi s'accordait avec les résultats des observations qu'il a faites sur les dissolutions du sucre de canne. Voici, en effet, ces résultats :

s.	P (en millimètres de mercure).	$\frac{P}{s}$.
0,01	535	53500
0,02	1016	50800
0,0274	1518	55400
0,04	2082	52100
0,06	3075	51300

[1] PFEFFER, *Osmotische Untersuchungen*. Leipzig, 1877.

§ V. — Loi de Gay-Lussac pour les corps dissous (Loi de Van't Hoff).

M. J. H. Van't Hoff [1] a énoncé une proposition générale, relative aux solutions diluées. Cette proposition, il a cherché à la démontrer théoriquement; mais nous verrons plus loin que la démonstration qu'il en a donnée ne peut être admise; nous regarderons donc cette proposition comme une loi que, *dans un grand nombre de cas,* l'expérience vérifie, *au moins d'une manière approchée;* nous ne regarderons cette loi ni comme universelle, ni comme rigoureusement exacte.

Cette loi peut s'énoncer de la manière suivante :

La fonction $\varphi(T)$ *est proportionnelle à la température absolue* T.

La fonction $\varphi(T)$ étant essentiellement négative, en vertu de sa définition donnée par l'égalité (21) et de la première des inégalités (11), nous pouvons exprimer cette proposition par l'égalité

$$\varphi(T) = -KT, \tag{26}$$

K étant une constante positive.

Moyennant cette égalité (26), l'égalité (25) deviendra

$$P = \frac{K}{u_0(T)} Ts. \tag{27}$$

Les variations que le volume spécifique $u_0(T)$ du dissolvant éprouve lorsque la température varie sont, en général, très faibles. Si nous regardons ces variations comme négligeables, nous arrivons à la loi suivante :

Pour les dissolutions très diluées qui suivent la loi de Van't

---

[1] J. H. Van't Hoff, *L'équilibre chimique dans les systèmes dissous ou gazeux à l'état dilué* (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XX, p. 239; 1885). — *Lois de l'équilibre chimique dans l'état gazeux ou dissous* (*Köngl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*. Bandet XXI, n° 17, 1886). — *Die Rolle des osmotischen Drückes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, p. 9; 1887).

Hoff, le rapport $\frac{P}{s}$ *de la pression osmotique à la concentration de la dissolution est,* EXACTEMENT *ou* APPROXIMATIVEMENT, *proportionnel à la température absolue* T.

M. Pfeffer [1] a fait plusieurs expériences qui permettent de contrôler cette loi : à deux températures absolues différentes, T_1, T_2, il a mesuré les pressions osmotiques relatives à une même solution. Voici les résultats qu'il a obtenus; les pressions sont exprimées en millimètres de mercure :

		T_1.	P_1.	T_2.	P_2.	$\frac{T_2}{T_1}$.	$\frac{P_2}{P_1}$.
Sucre de canne.	I.....	287,15	510	315	544	1,10	1,07
	II.....	288,5	520,5	319	567	1,11	1,09
Tartrate de soude.	III.....	286,3	1431,6	319,6	1564	1,12	1,09
	IV.....	286,3	908	320,3	983	1,12	1,08

Soient 1, 2, ..., n, n corps appartenant à une même série par rapport au dissolvant o. Avec chacun de ces corps et le dissolvant o, formons une dissolution. Désignons par $F_0^{(i)}(s, \Pi, T)$ la quantité $F_0(s, \Pi, T)$, relative à la dissolution de concentration s formée par le corps i.

Si les concentrations $s_1, s_2, \ldots, s_n$ de nos n solutions vérifient les conditions

$$\frac{s_1}{\varpi_1} = \frac{s_2}{\varpi_2} = \ldots = \frac{s_n}{\varpi_n}, \tag{28}$$

nos n solutions seront isotoniques, en sorte que nous aurons

$$F_0^{(1)}(s_1, \Pi, T) = F_0^{(2)}(s_2, \Pi, T) = \ldots = F_0^{(n)}(s_n, \Pi, T). \tag{29}$$

Supposons que les n dissolutions soient infiniment diluées; nous aurons

$$\left\{\begin{array}{l} F_0^{(1)}(s_1, \Pi, T) - \Psi'_0(\Pi, T) = \varphi_1(T)s_1, \\ F_0^{(2)}(s_2, \Pi, T) - \Psi'_0(\Pi, T) = \varphi_2(T)s_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ F_0^{(n)}(s_n, \Pi, T) - \Psi'_0(\Pi, T) = \varphi_n(T)s_n. \end{array}\right. \tag{30}$$

---

[1] PFEFFER, *loc. cit.*

Les égalités (29) et (30) nous montrent que l'on a

$$\varphi_1(T)s_1 = \varphi_2(T)s_2 = \ldots = \varphi_n(T)s_n,$$

pourvu que les concentrations $s_1, s_2, \ldots, s_n$ vérifient les égalités (28); en d'autres termes, que l'on a

$$\varpi_1\varphi_1(T) = \varpi_2\varphi_2(T) = \ldots = \varpi_n\varphi_n(T).$$

Si l'on considère divers corps formant une même série par rapport au dissolvant, les fonctions $\varphi(T)$ *qui correspondent à ces corps ont des valeurs inversement proportionnelles aux poids moléculaires de ces corps.*

Cette proposition, jointe à l'égalité (26), permet d'écrire

$$K = \frac{k}{\varpi}, \tag{31}$$

ϖ étant le poids moléculaire du corps dissous, et k une constante, positive comme K, et qui a sensiblement la même valeur pour tous les corps d'une même série par rapport au dissolvant.

Nous allons, pour nous conformer aux notations de M. J. H. Van't Hoff, remplacer la constante k par une autre constante i, définie de la manière suivante.

Considérons un gaz parfait, de masse M, soumis à la pression Π et porté à la température T : il occupe le volume V, et l'on a [1]

$$\Pi V = \frac{4\Sigma}{\alpha\varpi} RMT, \tag{32}$$

Σ étant le volume spécifique de l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression;

ϖ étant le poids moléculaire du gaz considéré (égal à 2 pour l'hydrogène);

α étant son atomicité (égale à 2 pour l'hydrogène);

enfin R étant une constante qui a la même valeur pour tous les gaz parfaits.

---

[1] P. DUHEM, *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits*, Chap. I, égalités (12) et (23) (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, t. II, n° 8; 1892).

Nous pouvons poser

$$k = 2\Sigma R i, \tag{33}$$

i étant une constante positive qui a la même valeur pour tous les corps d'une même série par rapport au dissolvant.

Les égalités (26), (31) et (32) nous donneront alors

$$\varphi(T) = -\frac{2\Sigma}{\varpi_1} R i T, \tag{34}$$

et les égalités (27), (31) et (32) nous donneront

$$P = \frac{2\Sigma R i}{\varpi_1} \frac{T}{u_0(T)} s. \tag{35}$$

Cette dernière égalité peut se transformer.

Soit M_0 la masse du dissolvant; soit M la masse du sel dissous; nous avons

$$s = \frac{M}{M_0}.$$

Le produit $M_0 u_0(T)$ est le volume occupé, à la température T, par la masse M_0 du dissolvant pur; si la dissolution est infiniment diluée, ce volume diffère infiniment peu du volume V de la dissolution; on peut donc écrire

$$V = M_0 u_0(T).$$

Moyennant ces relations, l'égalité (35) devient

$$PV = \frac{2\Sigma i}{\varpi_1} RMT. \tag{36}$$

Cette égalité (36), relative aux *dissolutions infiniment diluées qui suivent la loi de Van't Hoff*, est, de tout point, semblable à l'égalité (32), relative aux gaz parfaits.

Le volume V, occupé par la masse M de gaz, est remplacé par le volume V du liquide au sein duquel la masse M de sel est disséminée.

La pression Π supportée par le gaz est remplacée par la pression osmotique P relative à la dissolution.

La constante i est analogue au double de l'inverse de l'atomicité du gaz $\left(\frac{2}{\alpha}\right)$.

On comprend dès lors que, pour faire ressortir cette analogie, M. Van't Hoff ait nommé : *loi de Gay-Lussac relative aux solutions diluées* la loi que nous venons d'examiner.

La constante i a sensiblement la même valeur pour tous les corps d'une même série par rapport à un même dissolvant. Nous dirons que *des corps appartiennent à la série normale par rapport à un dissolvant donné, si, pour ces corps, la constante i est égale à* 1.

M. Pfeffer [1] a déterminé avec beaucoup de soin, à diverses températures, la pression osmotique d'une solution de sucre de canne de concentration

$$s = 0,01.$$

Chacune de ces déterminations fournit, en vertu de l'égalité (35), une détermination de i. Voici le tableau des valeurs de i ainsi déterminées :

T.	P (en millimètres de mercure).	i.
279,8	505	1
286,7	525	1,01
287,2	510	0,99
278,5	520	1
295	548	1,03
305	544	0,99
309	567	1,02

On voit donc que, pour le sucre de canne dissous dans l'eau, la valeur de i est sensiblement égale à l'unité. Le sucre de canne dissous dans l'eau appartient à la série normale, et il en est de même de tous les corps de la même série.

Envisageons n dissolvants o', o'', ..., $o^{(n)}$ de la même série par rapport au corps dissous 1. Soient i', i'', ..., $i^{(n)}$ les valeurs de la constante i pour les n solutions que l'on peut former avec le corps 1 et ces n dissolvants. Les égalités (21) et (34) nous donne-

[1] PFEFFER, *Osmotische Untersuchungen*, p. 85. Leipzig, 1877.

ront, pour des solutions infiniment diluées,

$$(37)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial F'_0(s', \Pi, T)}{\partial s'} = -\dfrac{2\Sigma R}{\varpi_1} i' T, \\ \dfrac{\partial F''_0(s'', \Pi, T)}{\partial s''} = -\dfrac{2\Sigma R}{\varpi_1} i'' T, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \dfrac{\partial F^{(n)}_0(s^{(n)}, \Pi, T)}{\partial s^{(n)}} = -\dfrac{2\Sigma R}{\varpi_1} i^{(n)} T. \end{cases}$$

Mais les dissolvants o′, o″, ..., $o^{(n)}$ appartiennent, par hypothèse, à la même série par rapport au corps 1. On doit donc avoir (§ II)

$$(38)\quad \frac{\partial F'_0(s', \Pi, T)}{\partial s'} = \frac{\partial F''_0(s'', \Pi, T)}{\partial s''} = \dots = \frac{\partial F^{(n)}_0(s^{(n)}, \Pi, T)}{\partial s^{(n)}},$$

pourvu que l'on ait

$$(39)\quad \varpi'_0 s' = \varpi''_0 s'' = \dots = \varpi^{(n)}_0 s^{(n)}.$$

Rien n'empêche de satisfaire à ces équations (39), en supposant les solutions infiniment diluées; dans ce cas, les égalités (38) devront être compatibles avec les égalités (37), ce qui exigera que l'on ait

$$(40)\quad i' = i'' = \dots = i^{(n)}.$$

Ainsi, *si n dissolvants appartiennent à une même série par rapport à un même corps dissous, les n dissolutions formées avec ces n dissolvants et ce corps dissous ont des coefficients i égaux entre eux.*

CHAPITRE II.

DISSOLUTION DES SELS.

§ I. — Dissolutions saturées et non saturées.

Une dissolution renferme une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 de corps dissous, en sorte que $s = \frac{M_2}{M_1}$ est la concentra-

tion de la dissolution; le système renferme, en outre, une masse m_2 du corps susceptible d'entrer en dissolution, mais séparé de la dissolution. Pour abréger, nous nommerons ce dernier *le sel solide;* cependant, ce mot devra être regardé comme une simple notation. Ce corps pourra n'être ni un sel, ni un solide.

Le système est soumis à la pression constante Π et porté à la température T; il admet, dans ces conditions, un potentiel thermodynamique total, qui peut s'écrire

$$\Phi = \mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_2 \Psi'_2(\Pi, T),$$

Ψ'_2 étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du sel solide, sous la pression Π, à la température T.

Supposons qu'une variation infiniment petite se produise dans la composition du système; Φ éprouvera une variation

$$\delta\Phi = \frac{\partial}{\partial M_2}\mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T)\,\delta M_2 + \Psi'_2(\Pi, T)\,\delta m_2.$$

D'après nos notations habituelles,

$$\frac{\partial}{\partial M_2}\mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T) = F_2(s, \Pi, T);$$

en outre,

$$\delta M_2 + \delta m_2 = 0.$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire

$$(1) \qquad \partial\Phi = [F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)]\,\delta M_2.$$

Trois cas sont à distinguer :

1° On a l'égalité

$$(2) \qquad F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0.$$

Dans ce cas, quel que soit δM_2, l'égalité (1) donne $\delta\Phi = 0$; il y a équilibre entre le sel solide et la dissolution.

2° On a l'inégalité

$$(3) \qquad F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) < 0.$$

Dans ce cas, d'après l'égalité (1), $\delta\Phi$ est de signe contraire à δM_2. Mis en présence de la dissolution, le sel solide doit se dis-

soudre au moins partiellement; le sel contenu dans la dissolution ne peut se précipiter.

3° On a l'inégalité

$$F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) > 0. \tag{4}$$

Dans ce cas, d'après l'égalité (1), $\delta\Phi$ est de même signe que δM_2. Une partie du sel contenu dans la dissolution doit se précipiter; le sel solide, mis en présence de la dissolution, ne s'y peut dissoudre.

Lorsque la pression Π et la température T sont données, il existe *au plus* une valeur de la concentration s pour laquelle l'égalité (2) puisse être satisfaite. Supposons, en effet, qu'elle puisse être vérifiée pour deux valeurs distinctes, s et s', de la concentration; nous devrions avoir

$$F_2(s, \Pi, T) = F_2(s', \Pi, T).$$

Mais nous savons [Chap. I, inégalités (11)] que l'on a constamment

$$\frac{\partial}{\partial s} F_2(s, \Pi, T) > 0. \tag{5}$$

L'égalité précédente ne peut donc être vérifiée si les deux valeurs s et s' de la concentration sont distinctes.

Considérons des valeurs de la pression Π et de la température T pour lesquelles l'égalité (2) puisse être vérifiée. D'après ce que nous venons de démontrer, la concentration s, définie par l'équation (2), sera une fonction uniforme de Π et de T

$$s = S(\Pi, T). \tag{6}$$

Une dissolution qui présente cette concentration sera dite *saturée sous la pression* Π, *à la température* T. Dans les mêmes conditions de température et de pression, une dissolution sera *non saturée,* si la concentration s est inférieure à $S(\Pi, T)$; elle sera dite *sursaturée,* si la concentration s est supérieure à $S(\Pi, T)$.

L'inégalité (5) montre que l'on a, pour toute solution non saturée,

$$F_2(s, \Pi, T) < F_2(S, \Pi, T)$$

et, pour toute solution sursaturée,

$$F_2(s, \Pi, T) > F_2(S, \Pi, T).$$

Comme, par définition,

$$F_2(S, \Pi, T) = \Psi'_2(\Pi, T),$$

on voit que l'inégalité (3) est vérifiée par toute solution non saturée, et l'inégalité (4) par toute solution sursaturée.

Donc, sous une pression donnée, à une température donnée :

Il y a équilibre entre le sel solide et une dissolution saturée.

En présence d'une dissolution non saturée, le sel solide se dissout partiellement; le sel que renferme la dissolution ne peut se précipiter.

D'une dissolution sursaturée, le sel dissous se précipite partiellement; en présence d'une telle dissolution, le sel solide ne peut se dissoudre.

On sait, depuis très longtemps, que l'expérience concorde avec ces lois, sauf en un point : une dissolution sursaturée peut être conservée indéfiniment sans qu'elle donne lieu à aucune précipitation, pourvu qu'elle ne soit pas mise en contact avec un fragment du sel solide; l'équilibre d'une telle dissolution est ce que nous avons appelé ailleurs (1) un *faux équilibre*. Nous avons mis en évidence, dans le Mémoire précédent (2), l'hypothèse simplificatrice qu'il faudrait supprimer pour faire disparaître cette contradiction entre la théorie et l'expérience.

Ce qui précède montre déjà que l'équilibre entre un sel solide et sa dissolution saturée est *stable* sous une pression constante et à une température constante. On peut s'en assurer directement; l'égalité (1) donne, en effet,

$$\delta^2\Phi = \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_2} (\delta M_2)^2.$$

---

(1) P. DUHEM, *Introduction à la Mécanique chimique*, Chap. XII. Gand, 1892.

(2) P. DUHEM, *Dissolutions et mélanges, premier Mémoire : L'équilibre et le mouvement des fluides mélangés* (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, t. III, p. B.15; 1893).

Or

$$\frac{\partial s}{\partial M_2} = \frac{1}{M_1}.$$

On a donc

$$\delta^2 \Phi = \frac{1}{M_1} \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} (\delta M_2)^2,$$

quantité toujours positive en vertu de l'inégalité (5). Par conséquent, l'égalité (2) correspond à un *minimum* du potentiel thermodynamique sous pression constante et définit un état d'équilibre stable.

La condition d'équilibre (2) est un cas particulier d'une condition plus générale donnée par M. Gibbs.

§ II. — Déplacement de l'équilibre par la pression.

Nous allons chercher comment la fonction $S(\Pi, T)$, qui représente la concentration de la dissolution saturée sous la pression Π, à la température T, varie avec la température et la pression.

Par définition de $S(\Pi, T)$, on a *identiquement*

$$F_2[S(\Pi, T), \Pi, T] - \Psi'_2(\Pi, T) = 0. \tag{7}$$

Cette identité nous donne

$$\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \Pi} + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} = 0. \tag{8}$$

Considérons un système formé d'une dissolution, de masse $M_1 + M_2$, et d'une masse M_2 de sel solide. Son potentiel thermodynamique total sera

$$\Phi = \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_2 \Psi'_2(\Pi, T).$$

Son volume sera

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial \Pi} = \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi} + m_2 \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

Si une masse infiniment petite du sel entre en dissolution, ce volume croîtra de

$$\delta V = \left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi \, \partial M_2} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi}\right] \delta M_2,$$

quantité qui, en vertu de l'égalité

$$\frac{\partial \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2} = F_2(s, \Pi, T),$$

peut encore s'écrire

$$\delta V = \left[\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi}\right] \delta M_2.$$

Désignons par $\psi(s, \Pi, T)\,\delta M_2$ l'accroissement que subit le volume du système lorsqu'une masse δM_2 de sel quitte l'état solide pour se mêler à une dissolution de concentration s, sous la pression Π, à la température T. L'égalité précédente nous permettra d'écrire

$$(9) \qquad \psi(s, \Pi, T) = \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

On peut donner à $\psi(s, \Pi, T)$ une forme plus explicite.

Nous avons, en effet,

$$(10) \qquad \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial \Pi} = v_2(\Pi, T),$$

$v_2(\Pi, T)$ étant le volume spécifique du sel solide, sous la pression Π, à la température T.

D'autre part, $\frac{\partial \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi}$ est le volume d'une dissolution formée par une masse M_1 de dissolvant, et par une masse M_2 de sel, sous la pression Π, à la température T, en sorte que nous pouvons écrire

$$\frac{\partial \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi} = (M_1 + M_2)\,\sigma(s, \Pi, T),$$

$\sigma(s, \Pi, T)$ étant le volume spécifique d'une dissolution de concentration s, sous la pression Π, à la température T; cette égalité donne

$$\frac{\partial^2 \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi\, \partial M_2} = \sigma(s, \Pi, T) + (M_1 + M_2)\frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial M_2}.$$

Les égalités

$$\frac{\partial \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2} = F_2(s, \Pi, T),$$

$$s = \frac{M_2}{M_1}, \qquad \frac{\partial s}{\partial M_2} = \frac{1}{M_1}$$

permettent dès lors d'écrire

$$(11)\qquad \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \sigma(s, \Pi, T) + (1+s)\frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s}.$$

Les égalités (9), (10), (11) permettent d'écrire

$$(12)\qquad \psi(s, \Pi, T) = \sigma(s, \Pi, T) + (1+s)\frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} - v_2(\Pi, T).$$

Les égalités (8) et (9) permettent d'écrire

$$(13)\qquad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial \Pi} + \psi(S, \Pi, T) = 0,$$

ce que l'égalité (13) permet encore d'écrire

$$(14)\qquad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial \Pi} + \sigma(S, \Pi, T) + (1+S)\frac{\partial \sigma(S, \Pi, T)}{\partial S} - v_2(\Pi, T) = 0.$$

Si nous tenons compte de l'inégalité (5), l'égalité (13) nous apprend que $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ et $\psi(S, \Pi, T)$ sont deux quantités de signes contraires; en sorte que nous pouvons énumérer les propositions suivantes :

Si, sous une pression donnée et à une température donnée, le passage d'une masse infiniment petite de sel de l'état solide à l'état dissous, au sein d'une solution saturée, fait croître le volume du système, la solubilité du sel diminuera lorsqu'on fera croître la pression en maintenant constante la température.

Si, sous une pression donnée et à une température donnée, le passage d'une masse infiniment petite de sel de l'état solide à l'état dissous, au sein d'une dissolution saturée, fait décroître le volume du système, la solubilité du sel croîtra lorsqu'on fera croître la pression en maintenant constante la température.

Ces théorèmes sont des conséquences de la loi générale du déplacement de l'équilibre par la pression. M. F. Braun [1], qui

---

[1] F. Braun, *Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volum- und Energieänderungen* (*Wiedemann's Annalen*, t. XXX, p. 250; 1887).

les a signalés le premier, a montré que les données relatives aux solutions salines, jointes à ces théorèmes, permettaient d'énoncer les propositions suivantes :

Un accroissement de pression transforme une dissolution saturée de chlorure d'ammonium en une dissolution sursaturée.

Au contraire, un accroissement de pression augmente la solubilité de l'alun et du sulfate de soude à 10 molécules d'eau.

Quant au chlorure de sodium, la dissolution de ce sel dans une dissolution saturée est accompagnée d'une diminution de volume tant que la pression est inférieure à 1530^{atm} environ; au delà, le même phénomène entraîne un accroissement de volume; donc, tant que la pression est inférieure à 1530^{atm}, un accroissement de pression entraîne un accroissement de la solubilité du chlorure de sodium; l'inverse a lieu lorsque la pression surpasse 1530^{atm}.

Tous ces résultats ont été expérimentalement vérifiés par M. F. Braun.

§ III. — Déplacement de l'équilibre par la température.

Reprenons l'identité (7).

Elle nous donne

$$(15)\qquad \frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial T}+\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial T}-\frac{\partial \Psi'_2(\Pi,T)}{\partial T}=0.$$

Considérons le système qui renferme une masse M_2 de sel dissoute dans une masse M_1 de dissolvant, et, en outre, une masse m_2 de sel solide. Sous la pression constante Π, à la température constante T, son potentiel thermodynamique total a pour valeur

$$\Phi=\beta(M_1,M_2,\Pi,T)+m_2\Psi'_2(\Pi,T),$$

et son entropie Σ a pour valeur

$$\Sigma=-\frac{1}{E}\frac{\partial\Phi}{\partial T}=-\frac{1}{E}\left[\frac{\partial\beta(M_1,M_2,\Pi,T)}{\partial T}+m_2\frac{\partial\Psi'_2(\Pi,T)}{\partial T}\right].$$

Si une masse δM_2 de sel se dissout, cette entropie subit un ac-

croissement

$$(16)\quad \left\{\begin{aligned} \delta\Sigma &= \frac{1}{E}\left[\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial^2 \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T\, \partial M_2}\right]\delta M_2 \\ &= \frac{1}{E}\left[\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial T}\right]\delta M_2. \end{aligned}\right.$$

D'autre part, la dissolution d'une masse δM_2 de sel dans une dissolution de concentration s, sous la pression Π, à la température T, *absorbe* une quantité $L(s, \Pi, T)\,\delta M_2$ de chaleur, L étant la *chaleur de dissolution* dans les conditions indiquées. *Si la dissolution est saturée*, s devient une simple fonction de Π et de T, $S(\Pi, T)$; il en est de même de la quantité L. Posons

$$(17)\qquad A(\Pi, T) = L[s(\Pi, T), \Pi, T].$$

$A(\Pi, T)$ sera la *chaleur de dissolution* EN SOLUTION SATURÉE, *sous la pression* Π, *à la température* T.

Comme il y a équilibre dans un système où le sel solide se trouve en présence de sa solution saturée, on a

$$(18)\qquad A(\Pi, T)\,\delta M_2 = T\,\delta\Sigma.$$

Les égalités (16), (17), (18) donnent

$$(18\ bis)\qquad \frac{E\,A(\Pi, T)}{T} = \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T},$$

égalité qui, jointe à l'égalité (15), donne

$$(19)\qquad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}\,\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{E}{T}\,A(\Pi, T).$$

En vertu de l'inégalité (5), cette égalité (19) montre que $\frac{\partial S}{\partial T}$ et $A(\Pi, T)$ sont de même signe.

Si la chaleur de dissolution d'un sel EN SOLUTION SATURÉE *est positive, cas auquel la dissolution* EN SOLUTION SATURÉE *absorbe de la chaleur, la solubilité du sel augmente avec la température, la pression étant maintenue constante.*

Si la chaleur de dissolution d'un sel EN SOLUTION SATURÉE *est négative, cas auquel la dissolution en* SOLUTION SATURÉE *dégage de la chaleur, la solubilité du sel diminue lorsque la*

température augmente, la pression étant maintenue constante.

Pour la plupart des sels, la chaleur de dissolution en solution saturée est positive; aussi la solubilité de la plupart des sels croît-elle avec la température. Il est surtout intéressant de considérer les cas, peu nombreux, où la solubilité du sel décroît lorsque la température croît.

Tel est le cas du sulfate de sodium anhydre, tel qu'on l'obtient au-dessus de 23°. Ce sel est d'autant moins soluble que la température est plus élevée; aussi sa chaleur de dissolution en solution saturée est-elle négative ([1]).

L'hydrate de chaux, le sulfate de cérium présentent des phénomènes analogues; l'orthobutyrate calcique à 1 molécule d'eau d'hydratation a une solubilité qui décroît lorsque la température s'élève, jusqu'au voisinage de 60°; au delà de 60°, sa solubilité croît avec la température. Pour ce sel, $\Lambda(\Pi, T)$ doit être négatif aux températures inférieures à 60°, et positif aux températures supérieures à 60°; MM. Chancel et Parmentier ([2]) ont vérifié la première partie de cette conclusion.

L'isobutyrate calcique à 5 molécules d'eau est d'autant plus soluble que la température est plus élevée. Pour ce sel, la quantité $\Lambda(\Pi, T)$ doit être positive. C'est, en effet, ce que M. Le Chatelier ([3]) a trouvé dans ses expériences, tandis que MM. Chancel et Parmentier ([4]) arrivaient à la conclusion opposée; mais le résultat obtenu par ces derniers expérimentateurs est inadmissible, puisqu'il contredit à la loi du déplacement de l'équilibre par la température.

Imaginons qu'une dissolution de concentration S soit saturée à

([1]) PAUCHON, *Sur le maximum de solubilité du sulfate de soude* (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 1555; 1883).

([2]) CHANCEL et PARMENTIER, *Sur l'orthobutyrate et l'isobutyrate de chaux* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 474; 1887).

([3]) H. LE CHATELIER, *Sur les lois de la dissolution;* réponse à MM. Chancel et Parmentier (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 679; 1887).

([4]) CHANCEL et PARMENTIER, *Sur l'orthobutyrate et l'isobutyrate de chaux* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 474; 1887). — *Sur la variation de solubilité des corps avec les quantités de chaleur dégagées* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 881; 1887).

la température T, sous la pression Π. Cherchons à faire varier simultanément la pression Π et la température T, de manière que, *sans changer de concentration,* la dissolution demeure saturée. La pression Π et la température T devront être liées par la relation différentielle

$$\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} d\Pi + \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} dT = 0.$$

En vertu des égalités (13) et (19), cette égalité devient

$$(20) \qquad A(\Pi, T)\, dT - \frac{T}{E} \psi[S(\Pi, T), \Pi, T]\, d\Pi = 0,$$

ou encore, en vertu de l'égalité (12),

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} & A(\Pi, T)\, dT \\ & - \frac{T}{E} \left\{ \sigma[S(\Pi,T), \Pi, T] + [1 + S(\Pi, T)] \left[\frac{\partial}{\partial s} \sigma(s, \Pi, T) \right]_{s = S(\Pi, T)} - v_2(\Pi, T) \right\} d\Pi = 0. \end{aligned} \right.$$

Ces égalités n'ont pas d'application : leur seul intérêt consiste dans l'analogie qu'elles présentent avec l'équation de Clapeyron-Clausius relative à la fusion ou à la vaporisation.

§ IV. — Chaleur de dilution et chaleur de dissolution en général.

Au précédent paragraphe, nous avons eu à considérer la chaleur mise en jeu lorsqu'une masse de sel infiniment petite se dissout *en solution saturée.* Nous allons maintenant examiner d'une manière plus générale la chaleur mise en jeu lorsqu'une masse de sel infiniment petite se dissout *en solution quelconque,* et aussi la chaleur mise en jeu lorsqu'une masse d'eau infiniment petite est ajoutée à la dissolution. Les phénomènes que nous allons ainsi étudier ne sont plus réversibles.

Rappelons que lorsqu'un système, maintenu à la température constante T et sous la pression constante Π, éprouve une modification infiniment petite quelconque, il dégage une quantité de

chaleur dQ donnée par la formule

$$(22) \qquad E\,dQ = \delta\left(T\frac{\partial\Phi}{\partial T} - \Phi\right).$$

où Φ représente le potentiel thermodynamique total du système.

Considérons un système qui renferme, outre la dissolution, une masse m_1 d'eau pure. Son potentiel thermodynamique, sous la pression constante Π, a pour valeur

$$\Phi = \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_1\,\Psi'_1(\Pi, T),$$

$\Psi'_1(\Pi, T)$ étant le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de l'eau pure, sous la pression constante Π, à la température T.

Cette formule nous donne

$$\begin{aligned} T\frac{\partial\Phi}{\partial T} - \Phi = {} & T\frac{\partial\mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ & + m_1\left[T\frac{\partial\Psi'_1(\Pi, T)}{\partial\Pi} - \Psi'_1(\Pi, T)\right]. \end{aligned}$$

Si une masse δM_1 d'eau passe de l'eau pure à la dissolution, cette quantité éprouve une variation

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta\left(T\frac{\partial\Phi}{\partial T} - \Phi\right) = {} & \left[T\frac{\partial^2\mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1\,\partial T} - \frac{\partial\mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1}\right. \\ & \left. - T\frac{\partial\Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} + \Psi'_1(\Pi, T)\right]\delta M_1 \\ = {} & \left\{T\frac{\partial}{\partial T}[F_1(s, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi, T)]\right. \\ & \left. - [F_1(s, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi, T)]\right\}\delta M_1. \end{aligned} \right.$$

Lorsqu'une masse d'eau δM_1 est ajoutée, sous la pression Π, à la température T, à une dissolution de concentration s, le système *dégage* une quantité de chaleur $\lambda(s, \Pi, T)\,\delta M_1$; $\lambda(s, \Pi, T)$ est la *chaleur de dilution* dans les conditions indiquées; les égalités (22) et (23) permettent d'écrire

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} E\,\lambda(s, \Pi, T) = {} & T\frac{\partial}{\partial T}[F_1(s, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi, T)] \\ & - [F_1(s, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi, T)]. \end{aligned} \right.$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme.

Une dissolution de concentration nulle est identique au dissolvant pur; on a donc identiquement

$$F_1(0, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi, T). \tag{24}$$

En vertu de cette égalité (24), l'égalité (23) peut s'écrire

$$E\lambda(s, \Pi, T) = \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s\, \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s}\right] ds. \tag{25}$$

Prenons de même une dissolution renfermant une masse M_1 d'eau et une masse M_2 de sel; plaçons-la en présence d'une masse m_2 de sel solide. Sous la pression constante Π, à la température T, un semblable système admet un potentiel thermodynamique donné par l'égalité

$$\Phi = \beta(M_1, M_2, \Pi, T) + m_2 \Psi'_2(\Pi, T),$$

en sorte que l'on a

$$\begin{aligned} T\frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi = {} & T\frac{\partial \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \beta(M_1, M_2, \Pi, T) \\ & + m_2\left[T\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_2(\Pi, T)\right]. \end{aligned}$$

Si une masse δM_2 de sel se dissout, cette quantité éprouve un accroissement

$$\left\{\begin{aligned} \delta\left(T\frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi\right) = {} & \left[T\frac{\partial^2 \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2\, \partial T} - \frac{\partial \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2}\right. \\ & \left. - T\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} + \Psi'_2(\Pi, T)\right]\delta M_2 \\ = {} & \left\{T\frac{\partial}{\partial T}[F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)]\right. \\ & \left. - [F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)]\right\}\delta M_2. \end{aligned}\right. \tag{26}$$

Lorsqu'une masse de sel δM_2 se dissout, sous la pression Π, à la température T, dans une solution de concentration s, le système *absorbe* une quantité de chaleur $L(s, \Pi, T)\,\delta M_2$; $L(s, \Pi, T)$ est la *chaleur de dissolution* dans les conditions indiquées; les

égalités (22) et (26) donnent

$$(27)\quad \begin{cases} \mathrm{E}\,\mathrm{L}(s, \Pi, \mathrm{T}) = \mathrm{T}\dfrac{\partial}{\partial \mathrm{T}}[\Psi'_2(\Pi, \mathrm{T}) - \mathrm{F}_2(s, \Pi, \mathrm{T})] \\ \qquad\qquad - [\Psi'_2(\Pi, \mathrm{T}) - \mathrm{F}_2(s, \Pi, \mathrm{T})]. \end{cases}$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme.

L'identité

$$\mathrm{F}_2(\mathrm{S}, \Pi, \mathrm{T}) - \Psi'_2(\Pi, \mathrm{T}) = 0$$

permet d'écrire

$$\begin{aligned} \mathrm{E}\,\mathrm{L}(s, \Pi, \mathrm{T}) &= \mathrm{T}\frac{\partial}{\partial \mathrm{T}}[\Psi'_2(\Pi, \mathrm{T}) - \mathrm{F}_2(\mathrm{S}, \Pi, \mathrm{T})] \\ &+ \mathrm{T}\frac{\partial}{\partial \mathrm{T}}[\mathrm{F}_2(\mathrm{S}, \Pi, \mathrm{T}) - \mathrm{F}_2(s, \Pi, \mathrm{T})] - [\mathrm{F}_2(\mathrm{S}, \Pi, \mathrm{T}) - \mathrm{F}_2(s, \Pi, \mathrm{T})], \end{aligned}$$

ou bien, en vertu de l'égalité (18 *bis*),

$$(28)\quad \mathrm{E}[\mathrm{L}(s, \Pi, \mathrm{T}) - \mathrm{A}(\Pi, \mathrm{T})] = \int_s^{\mathrm{S}} \left[\mathrm{T}\frac{\partial^2 \mathrm{F}_2(s, \Pi, \mathrm{T})}{\partial s\, \partial \mathrm{T}} - \frac{\partial \mathrm{F}_2(s, \Pi, \mathrm{T})}{\partial s}\right] ds.$$

D'ailleurs, l'égalité (7) du Chapitre I donne

$$\frac{\partial \mathrm{F}_1(s, \Pi, \mathrm{T})}{\partial s} + s\frac{\partial \mathrm{F}_2(s, \Pi, \mathrm{T})}{\partial s} = 0,$$

en sorte que l'égalité (28) peut s'écrire

$$(28\,bis)\quad \mathrm{E}[\mathrm{L}(s, \Pi, \mathrm{T}) - \mathrm{A}(\Pi, \mathrm{T})] = \int_s^{\mathrm{S}} \frac{1}{s}\left[\frac{\partial \mathrm{F}_1(s, \Pi, \mathrm{T})}{\partial s} - \mathrm{T}\frac{\partial^2 \mathrm{F}_1(s, \Pi, \mathrm{T})}{\partial s\, \partial \mathrm{T}}\right] ds.$$

Les diverses formules établies en ce paragraphe nous seront d'un fréquent usage.

§ V. — Relation entre la chaleur de dilution et la pression osmotique.

Une dissolution de concentration s est séparée de l'eau pure par une cloison semi-perméable. La température absolue ayant la valeur T, l'équilibre est établi lorsque l'eau pure est soumise à la

pression Π' et la dissolution à la pression Π, inférieure à Π'. Entre les quantités s, T, Π, Π', nous aurons la relation [Chap. I, égalité (13)]

$$(29) \qquad \Psi'_1(\Pi, T) - F_1(s, \Pi, T) = \int_{\Pi'}^{\Pi} u_1(\varpi, T)\, d\varpi,$$

$u_1(\varpi, T)$ étant le volume spécifique du dissolvant pur, sous la pression ϖ, à la température T.

Cette égalité (29), jointe à l'égalité (23), permet d'écrire

$$E\lambda(s, \Pi, T) = \int_{\Pi'}^{\Pi} \left[u_1(\varpi, T) - T\frac{\partial u_1(\varpi, T)}{\partial T}\right] d\varpi$$
$$- T\left[u_1(\Pi, T)\frac{\partial \Pi}{\partial T} - u_1(\Pi', T)\frac{\partial \Pi'}{\partial T}\right].$$

Si l'on néglige la compressibilité de l'eau pure et si l'on désigne par

$$P = \Pi - \Pi'$$

la pression osmotique, l'égalité précédente devient

$$(30) \qquad E\lambda(s, \Pi, T) = u_1(T)P - T\frac{d}{\partial T}[u_1(T)P].$$

Cette égalité (30) permet de résoudre la question suivante :

A quelle condition le produit $Pu_1(T)$ sera-t-il, pour une valeur donnée de la concentration s, proportionnel à la température absolue? On voit que, *pour que le produit* $Pu_1(T)$ *soit proportionnel à la température absolue* T, *il faut et il suffit que la chaleur de dilution* λ *soit identiquement nulle.*

Ce cas où la chaleur de dilution est nulle forme un cas idéal dont un certain nombre de dissolutions se rapprochent sensiblement. Parmi les propriétés que présentent de semblables dissolutions, la première qui ait été reconnue par l'expérience concerne la vaporisation de ces dissolutions et a été découverte en 1857 par Von Babo [1]. Aussi appellerons-nous les dissolutions dont nous venons de parler *dissolutions qui suivent la loi de Von Babo.*

---

[1] Von Babo, *Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft für Beförderung der Naturwissenschaften zu Freiburg in Brisgau.* Janvier 1857, p. 282.

G. Kirchhoff (¹) a, le premier, attiré l'attention sur les propriétés thermodynamiques particulières de ces dissolutions.

La loi de M. Van't Hoff (Chapitre I, § V) exige seulement que le produit $Pu_1(T)$ puisse être regardé comme proportionnel à la température absolue *pour les valeurs infiniment petites de la concentration s*; pour de telles valeurs, le produit $u_1(T)P$ est un infiniment petit du même ordre que la concentration s de la dissolution; dès lors, l'égalité (30) montre que, *pour que la loi de Van't Hoff soit exacte, il faut et il suffit que la chaleur de dilution d'une dissolution infiniment diluée soit un infiniment petit d'ordre supérieur à la concentration de la dissolution.*

M. Van't Hoff (²) avait cru pouvoir déduire de la relation (30) la proportionnalité de $Pu_1(T)$ à la température absolue pour toute dissolution infiniment diluée. Remarquant que la chaleur de dilution tend vers zéro lorsque la concentration tend vers zéro, il remplaçait par zéro, dans le cas des solutions infiniment diluées, le premier membre de l'égalité (30); mais ce procédé n'était pas admissible, car les deux membres de l'égalité (30) sont, en général, des infiniment petits du même ordre. La loi de M. Van't Hoff, comme la loi de Von Babo, qui en est un cas particulier, ne peuvent être justifiées *a priori :* c'est à l'expérience de montrer quelles solutions suivent approximativement ces lois et dans quelles limites est renfermée cette approximation.

§ VI. — Formule de M. H. Le Chatelier.

Les dissolutions qui suivent la loi de Von Babo sont caractérisées par ce fait que la chaleur de dilution est identiquement nulle.

(¹) G. Kirchhoff, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 177; 1858. — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 479).

(²) J.-H. Van't Hoff, *L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué* (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XX, p. 239; 1885). — P. Duhem, *Sur la pression osmotique* (*Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VI, p. 397; 1887).

Si l'on se reporte à l'égalité (25), on voit qu'il est nécessaire et suffisant, pour qu'il en soit ainsi, que l'on ait

$$\frac{\partial}{\partial s} F_1(s, \Pi, T) = -T\, l(s, \Pi), \tag{31}$$

$l(s, \Pi)$ étant une fonction essentiellement positive [Chap. I, inégalités (11)].

Cette égalité peut être regardée comme caractérisant ces dissolutions.

En vertu de cette égalité (30), l'égalité (28 *bis*) devient

$$L(s, \Pi, T) = A(\Pi, T). \tag{32}$$

Lorsqu'une dissolution suit la loi de Von Babo, la chaleur de dissolution du sel dans cette dissolution est indépendante de la concentration de la dissolution : elle est constamment égale à la chaleur de dissolution en solution saturée.

L'égalité

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0,$$

jointe à l'égalité (19), donne

$$A(\Pi, T) = -\frac{T}{E}\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S}\frac{\partial \log S}{\partial T},$$

ou bien, en vertu de l'égalité (31),

$$A(\Pi, T) = \frac{T^2}{E} l(S, \Pi)\frac{\partial \log S}{\partial T}. \tag{33}$$

Telle est l'expression de la chaleur de dissolution pour les sels qui suivent la loi de Von Babo.

Considérons des dissolutions pour lesquelles la loi de Gay-Lussac relative aux solutions diluées soit sensiblement applicable jusqu'à la concentration $s = S$ pour laquelle la dissolution est saturée. Pour de telles dissolutions, nous aurons [Chap. I, égalités (20) et (34)]

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = -\frac{2\Sigma R i}{\varpi} T, \tag{34}$$

égalité qui, comparée à l'égalité (31), donne

$$l(s, \Pi) = -\frac{2\Sigma R i}{\varpi}. \tag{35}$$

En comparant cette égalité à l'égalité (33) et à l'égalité (32), on voit que : *pour une solution qui est sensiblement soumise à la loi dite de Gay-Lussac, même au voisinage de la concentration, la chaleur de dissolution, indépendante de la concentration, est donnée par la formule*

$$L(\Pi, T) = \frac{2\Sigma R i}{E\varpi} T^2 \frac{\partial \log S}{\partial T}. \tag{36}$$

Cette formule très simple a été obtenue d'une manière un peu différente par M. H. Le Chatelier [1]; elle coïncide d'ailleurs, comme nous le verrons plus tard, avec la formule donnée par G. Kirchhoff pour représenter la chaleur dégagée par la dissolution dans l'eau des gaz qui suivent la loi de Henry. M. J.-H. Van't Hoff [2] a comparé, pour quinze corps, les résultats fournis par cette formule aux données de l'expérience. La concordance est généralement satisfaisante; on ne doit cependant pas oublier que l'exactitude de cette loi est subordonnée à l'exactitude de nombreuses hypothèses.

§ VII. — Chaleur spécifique d'une dissolution.

Soit M la masse d'un système; soit Φ son potentiel thermodynamique sous la pression constante Π, à la température T; soit γ sa chaleur spécifique sous la pression constante Π, à la température T; une propriété fondamentale du potentiel thermodynamique donne

$$M\gamma = -\frac{T}{E}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}.$$

---

(1) H. Le Chatelier, *Sur les lois de la dissolution* (*Comptes rendus*, t. C, p. 50; 1885).

(2) J.-H. Van't Hoff, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* (*Kongl. svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*. Bandet XXI, n° 17; 14 octobre 1885).

En particulier, pour une dissolution, nous aurons

$$(M_1 + M_2)\gamma(s, \Pi, T) = -\frac{T}{E}\frac{\partial^2 \beta(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T^2},$$

ou encore [Chap. I, égalité (3)]

$$(37)\quad (M_1 + M_2)\gamma(s, \Pi, T) = -\frac{T}{E}\left[M_1 \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial T^2} + M_2 \frac{\partial^2 F_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2}\right].$$

Mais l'identité (24) donne l'identité

$$F_1(s, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi', T) + \int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds,$$

et aussi l'identité

$$(38)\quad \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T^2} + \frac{\partial^2}{\partial T^2}\int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds.$$

D'autre part, si $S(\Pi, T)$ est la concentration de la dissolution saturée sous la pression Π, à la température T, on peut écrire

$$(39)\quad \frac{\partial^2 F_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial T^2} - \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial^3 F_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2\, \partial s} ds.$$

Mais l'égalité (15), différentiée par rapport à T, donne

$$(40)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial T^2} + 2\frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial S\, \partial T}\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\ &\qquad + \frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial S^2}\left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}\right]^2 \\ &\qquad + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}\frac{\partial^2 S(\Pi, T)}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T^2} = 0, \end{aligned}\right.$$

tandis que les règles de différentiation sous le signe $\int$ donnent

$$(41)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2}{\partial T^2}\int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} ds \\ &\quad = \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{\partial^3 F_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2\, \partial s} ds + 2\frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial S\, \partial T}\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\ &\qquad + \frac{\partial^2 F_2(S, \Pi, T)}{\partial S^2}\left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}\right]^2 + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}\frac{\partial^2 S(\Pi, T)}{\partial T^2}. \end{aligned}\right.$$

Les égalités (37), (38), (39), (40) et (41) donnent

$$(42)\quad \left\{\begin{aligned} &(M_1+M_2)\gamma(s,\Pi,T)\\ &\quad=-M_1\frac{T}{E}\frac{\partial^2\Psi'_1(\Pi,T)}{\partial T^2}-M_2\frac{T}{E}\frac{\partial^2\Psi'_2(\Pi,T)}{\partial T^2}\\ &\qquad-\frac{T}{E}\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left[M_1\int_0^s\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s}ds-M_2\int_s^{S(\Pi,T)}\frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial s}ds\right].\end{aligned}\right.$$

Soient $c_1(\Pi,T)$, $c_2(\Pi,T)$ les chaleurs spécifiques du dissolvant pur et du sel solide sous la pression constante Π, à la température T; nous aurons

$$c_1(\Pi,T)=-\frac{T}{E}\frac{\partial^2\Psi'_1(\Pi,T)}{\partial T^2},$$

$$c_2(\Pi,T)=-\frac{T}{E}\frac{\partial^2\Psi'_2(\Pi,T)}{\partial T^2}.$$

Si à ces égalités nous joignons l'identité

$$\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s}+s\frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial s}=0,$$

l'égalité (42) deviendra

$$(43)\quad \left\{\begin{aligned} &(M_1+M_2)\gamma(s,\Pi,T)\\ &\quad=M_1c_1(\Pi,T)+M_2c_2(\Pi,T)\\ &\qquad-\frac{T}{E}\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left[M_1\int_0^s\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s}ds+M_2\int_s^{S(\Pi,T)}\frac{1}{s}\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s}ds\right].\end{aligned}\right.$$

Telle est la formule générale qui relie la chaleur spécifique d'une dissolution saline à la chaleur spécifique des corps qui la composent.

Considérons les solutions qui suivent sensiblement jusqu'à la concentration la loi que M. Van't Hoff nomme *loi de Gay-Lussac*. Pour de telles dissolutions, nous avons, en vertu de l'égalité (34),

$$\int_0^s\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s}ds=-\frac{2\Sigma Ri}{\varpi_2}Ts,$$

$$\int_s^{S(\Pi,T)}\frac{1}{s}\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s}ds=-\frac{2\Sigma Ri}{\varpi_2}T\log\frac{S(\Pi,T)}{s},$$

et l'égalité (43) donne

$$(44)\quad \left\{\begin{aligned} &(M_1+M_2)\gamma(s,\Pi,T)\\ &\quad = M_1 c_1(\Pi,T)+M_2\left\{c_2(\Pi,T)+\frac{2\Sigma R i}{E\varpi_2}T\frac{\partial^2}{\partial T^2}[T\log S(\Pi,T)]\right\}\\ &\quad = M_1 c_1(\Pi,T)+M_2\left\{c_2(\Pi,T)+\frac{2\Sigma R i}{E\varpi_2}\frac{\partial}{\partial T}\left[T^2\frac{\partial}{\partial T}\log(S,\Pi,T)\right]\right\}.\end{aligned}\right.$$

Si l'on compare cette égalité à l'égalité (36), on trouve l'égalité

$$(M_1+M_2)\gamma(s,\Pi,T)=M_1 c_1(\Pi,T)+M_2 c_2(\Pi,T)+M_2\frac{\partial L(\Pi,T)}{\partial T},$$

que l'on aurait pu écrire *a priori*.

Dans ces conditions, *la chaleur spécifique de la dissolution peut se calculer lorsqu'on connaît la chaleur spécifique des corps qui la composent et la solubilité à toute température.*

On voit que, moyennant les hypothèses faites, *la chaleur spécifique d'une dissolution de concentration variable peut se calculer par la règle des mélanges, mais à la condition d'attribuer au sel dissous non pas la chaleur spécifique du sel solide, mais une chaleur spécifique fictive, indépendante de la concentration,*

$$(45)\qquad c'_2(\Pi,T)=c_2(\Pi,T)+\frac{2\Sigma R i}{E\varpi_2}T\frac{\partial^2}{\partial T^2}[T\log S(\Pi,T)].$$

M. E. Mathias [1] a montré que, pour obtenir avec quelque précision les chaleurs spécifiques des dissolutions, il fallait, en général, faire usage d'une règle plus compliquée que celle que nous venons d'énoncer.

CHAPITRE III.

CONGÉLATION DES DISSOLVANTS.

§ II. — Abaissement du point de congélation d'une dissolution.

Lorsqu'on refroidit une dissolution saline, elle laisse déposer de la glace; l'analyse de cette glace y dénote parfois des propor-

---

[1] E. Mathias, *Sur les chaleurs spécifiques des dissolutions* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 204; 1889).

tions variables du sel que renferme la dissolution. On admet, en général, que ce sel est simplement contenu dans l'eau mère interposée entre les cristaux de glace, et que ces derniers sont formés de glace pure. Nous adopterons cette manière de voir pour étudier théoriquement la formation de la glace au sein d'un dissolvant.

Considérons un système qui renferme une masse μ_1 de glace et une dissolution contenant une masse M_2 de sel diluée dans une masse M_1 d'eau. Soient Π la pression et T la température, qui sont maintenues constantes; soit $X_1(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de glace, sous la pression constante Π, à la température T. Le potentiel thermodynamique du système, dans ces mêmes conditions, sera

$$\Phi = \mathfrak{F}(M_1, M_2, \Pi, T) + \mu_1 X_1(\Pi, T).$$

Si nous supposons qu'une masse δM_1 de glace fonde dans la dissolution, ce potentiel éprouve un accroissement

$$(1) \qquad \left\{ \begin{aligned} \delta\Phi &= \left[\frac{\partial}{\partial M_1}\mathfrak{F}(M_1, M_2, \Pi, T) - X_1(\Pi, T)\right]\delta M_1 \\ &= [F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T)]\,\delta M_1. \end{aligned} \right.$$

Trois cas sont alors à distinguer.

1° On a

$$(2) \qquad F_1(s, \Pi, T) < X_1(\Pi, T).$$

Dans ces conditions, la glace, mise en présence de la dissolution de concentration s, y fond; l'eau que renferme la dissolution ne peut se congeler.

2° On a

$$(3) \qquad F_1(s, \Pi, T) > X_1(\Pi, T).$$

Dans ces conditions, l'eau que renferme la dissolution se congèle partiellement; la glace, mise en présence de la dissolution, n'y peut fondre.

3° On a

$$(4) \qquad F_1(s, \Pi, T) = X_1(\Pi, T).$$

Dans ces conditions, la glace et la dissolution demeurent en équilibre en présence l'une de l'autre.

Si l'on se donne la pression Π et la température T, l'égalité (4) ne peut être vérifiée pour plus d'une valeur de la concentration s. Supposons, en effet, qu'elle soit vérifiée pour deux valeurs distinctes, s et s', de la concentration, s' étant supérieur à s. Nous aurions

$$F_1(s, \Pi, T) = F_1(s', \Pi, T).$$

Mais l'inégalité [Chap. I, inégalité (11)]

$$\frac{\partial F_1}{\partial s} < 0 \tag{2}$$

nous donnerait

$$F_1(s, \Pi, T) > F_1(s', \Pi, T),$$

inégalité incompatible avec l'égalité précédente.

L'égalité (4) définit donc s en fonction uniforme de Π et de T. Désignons par $\mathcal{S}(\Pi, T)$ cette fonction; nous aurons *identiquement*

$$F_1[\mathcal{S}(\Pi, T), \Pi, T] = X_1(\Pi, T). \tag{4 bis}$$

L'inégalité (5) nous apprend en outre que, toutes les fois que s sera supérieur à $\mathcal{S}(\Pi, T)$, l'inégalité (2) sera vérifiée; que, toutes les fois, au contraire, que s sera inférieur à $\mathcal{S}(\Pi, T)$, l'inégalité (3) sera vérifiée; nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

A chaque température et sous chaque pression, il existe au plus, pour les dissolutions d'un certain sel, une concentration pour laquelle la glace et la dissolution sont en équilibre. En présence d'une dissolution plus concentrée, la glace fond; au sein d'une dissolution moins concentrée, l'eau se congèle.

Cet énoncé nous montre déjà que *l'état d'équilibre, défini par l'égalité* (4), *est un état d'équilibre stable.* Nous pouvons le vérifier directement.

L'égalité (1) nous donne, en effet,

$$\delta^2\Phi = \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial M_1} (\delta M_1)^2.$$

Mais l'égalité

$$s = \frac{M_2}{M_1}$$

donne

$$\frac{\partial s}{\partial M_1} = -\frac{M_2}{M_1} = -\frac{s}{M_1}.$$

Nous avons donc

$$\delta^2 \Phi = \frac{s}{M_1} \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} (\delta M_1)^2,$$

quantité qui, en vertu de l'inégalité (5), est essentiellement positive.

Si nous différentions l'égalité (4 *bis*) par rapport à Π, nous trouvons

$$\frac{\partial F_1}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \Pi} + \frac{\partial F_1}{\partial \Pi} - \frac{\partial X_1}{\partial \Pi} = 0. \tag{6}$$

Si nous désignons par $v_1(\Pi, T)$ le volume spécifique de la glace sous la pression Π, à la température T, nous avons

$$\frac{\partial X_1}{\partial \Pi} = v_1(\Pi, T). \tag{7}$$

D'autre part, on a

$$\frac{\partial F_1}{\partial \Pi} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial \Pi \, \partial M_1} = \frac{\partial}{\partial M_1} [(M_1 + M_2) \sigma(S, \Pi, T)],$$

$\sigma(S, \Pi, T)$ étant le volume spécifique d'une dissolution de concentration S, sous la pression Π, à la température T.

L'égalité

$$S = \frac{M_2}{M_1}$$

permet de transformer l'égalité précédente en

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \sigma(S, \Pi, T) - S(1 + S) \frac{\partial \sigma(S, \Pi, T)}{\partial S}. \tag{8}$$

En vertu des égalités (7) et (8), l'égalité (6) devient

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \Pi} = v_1(\Pi, T) - \sigma(S, \Pi, T) + S(1 + S) \frac{\partial \sigma(S, \Pi, T)}{\partial S}. \tag{9}$$

L'inégalité (5) nous montre que $\frac{\partial S}{\partial \Pi}$ sera de signe contraire au second membre de l'équation (9).

Il est d'ailleurs facile de voir que, lorsqu'une masse δM_1 de glace fond et que le liquide produit se mélange à la dissolution, le système éprouve un accroissement de volume

$$\left[\sigma(S, \Pi, T) - S(1+S)\frac{\partial \sigma(S, \Pi, T)}{\partial S} - v_1(\Pi, T)\right]\delta M_1.$$

L'égalité (9) nous permet alors d'énoncer la proposition suivante :

Considérons une dissolution qui, à une certaine température, sous une certaine pression, est en équilibre avec la glace, et faisons croître la pression que supporte le système.

Si, dans la dissolution primitive, la fusion de la glace produit une dilatation, il faudra, pour rétablir l'équilibre, augmenter la concentration de la dissolution; sinon, une partie du dissolvant se congèlerait.

Si, au contraire, dans la dissolution primitive, la fusion de la glace produit une contraction, il faudra, pour rétablir l'équilibre, diminuer la concentration de la dissolution; sinon la glace, mise en présence de cette dissolution, fondrait.

Ce dernier cas est celui qui se présente pour les dissolutions aqueuses étendues. En effet, en présence d'une dissolution aqueuse infiniment étendue, c'est-à-dire d'eau pure, la fusion de la glace est accompagnée d'une contraction.

Il est possible que le premier cas corresponde à certaines dissolutions aqueuses concentrées. Il correspond à coup sûr aux dissolutions étendues formées au moyen d'un liquide autre que l'eau, lorsque ce dissolvant pur diminue de volume en se congelant.

Différentions maintenant l'égalité (4 *bis*) par rapport à T. Nous aurons

$$(10)\quad \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial X_1(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} = 0.$$

La glace étant en équilibre sous la pression Π, à la température T, en présence d'une dissolution de concentration $S(\Pi, T)$,

imaginons qu'une masse δM_1 de glace fonde et se mélange à la dissolution; la fusion absorbera une quantité de chaleur

$$\mathfrak{L}(\Pi, T)\,\delta M_2.$$

La fusion de la glace étant réversible dans ces conditions, nous aurons

$$(11) \qquad E\,\mathfrak{L}(\Pi, T) = -T\left[\frac{\partial F_1(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial X_1(\Pi, T)}{\partial T}\right].$$

Les égalités (10) et (11) donnent

$$(12) \qquad \frac{\partial F_1(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial \mathcal{S}}\,\frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, T)}{\partial T} = \frac{E}{T}\,\mathfrak{L}(\Pi, T).$$

L'inégalité (5) nous montre alors que $\frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, T)}{\partial T}$ sera de signe contraire à $\mathfrak{L}(\Pi, T)$.

Lorsque la dissolution est infiniment diluée, $\mathfrak{L}(\Pi, T)$ devient identique à la chaleur de fusion du dissolvant pur, quantité essentiellement positive. Tant que la concentration ne surpassera pas un certain degré, on sera assuré que $\mathfrak{L}(\Pi, T)$ demeure positif. L'égalité (12) nous permettra alors d'énoncer la proposition suivante :

Une dissolution de concentration donnée est soumise à une pression extérieure constante; à une température donnée, elle est en équilibre avec le solide que le dissolvant produit en se congelant. On abaisse la température. Si l'on demeure dans les limites où la congélation du dissolvant au sein de la dissolution dégage de la chaleur, on devra, pour maintenir l'équilibre entre la dissolution et le dissolvant congelé, augmenter la concentration de la dissolution.

On peut présenter la proposition précédente sous une autre forme. Au lieu de regarder l'équation (4) comme définissant s en fonction de T et de Π, on peut la regarder comme définissant T en fonction de s et de Π, c'est-à-dire comme déterminant le *point de congélation* du dissolvant au sein d'une dissolution de concentration s, soumise à la pression Π. Par ce changement de variables, la quantité $\mathfrak{L}(\Pi, T)$ se transformera en une fonction de s et de Π que nous représenterons par $\mathfrak{L}(s, \Pi)$. Nous pourrons

écrire

$$(10\ bis)\quad \left[\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial T} - \frac{\partial X_1(\Pi,T)}{\partial T}\right]\frac{\partial T(s,\Pi)}{\partial s} + \frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s} = 0$$

ou bien, en vertu de l'égalité (11),

$$(12\ bis)\qquad \frac{E\mathcal{L}(s,\Pi)}{T}\frac{\partial T(s,\Pi)}{\partial s} = \frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s},$$

égalité que l'inégalité (5) transforme en

$$\mathcal{L}(s,\Pi)\frac{\partial T(s,\Pi)}{\partial s} < 0.$$

Si la pression est maintenue constante, et si la congélation réversible du dissolvant au sein de la dissolution est accompagnée, dans les conditions où l'on est placé, d'un dégagement de chaleur, la température de congélation du dissolvant est d'autant plus basse que la dissolution est plus concentrée.

Cet abaissement du point de congélation d'un liquide par le mélange d'un corps étranger à ce liquide est connu depuis fort longtemps.

Berthollet [1] en attribue l'invention à Blagden, qui l'avait constaté sur les dissolutions des sels dans l'eau. Depuis, il a fait l'objet de nombreux travaux : citons, en particulier, ceux de M. Raoult [2], qui a étudié les dissolutions faites dans l'eau, la benzine, la nitrobenzine, le bibromure d'éthylène, l'acide formique, l'acide acétique, etc.

---

[1] BERTHOLLET, *Statique chimique*, t. I, p. 226.

[2] F.-M. RAOULT, *Sur le point de congélation des liqueurs alcooliques* (*Comptes rendus*, t. XC, p. 865; 1880). — *Loi de congélation des dissolutions aqueuses des matières organiques* (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1517; 1882). — *Loi de congélation des solutions benzéniques des substances neutres* (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 187; 1882). — *Loi générale de congélation des dissolvants* (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 1031; 1882). — *Sur le point de congélation des dissolutions acides* (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 560; 1883). — *Sur le point de congélation des dissolutions alcalines* (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 941; 1883). — *Sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions des sels alcalins* (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 509; 1884). — *Sur le point de congélation des sels des métaux biatomiques* (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1047; 1884). — *Sur le point de congélation des dissolutions salines* (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 324; 1884).

« Les principales conclusions du travail de M. Raoult, dit Debray [1], sont les suivantes :

« Tout corps solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de congélation.

» Ce fait, dont il serait intéressant de découvrir la cause, peut être considéré comme général. Les exceptions observées sont apparentes et faciles à expliquer. »

Nous avons démontré, en 1886 [2], par une méthode équivalente à la précédente, que le fait en question était une conséquence des lois de la Thermodynamique.

§ II. — Points de congélation de deux solutions isotoniques.

Considérons deux dissolutions formées au moyen d'un même dissolvant : a est le corps dissous dans la première et b le corps dissous dans la seconde. La première ayant une concentration s_a et la seconde une concentration s_b, elles sont *isotoniques*. Séparées par des membranes semi-perméables du dissolvant pur soumis à la pression Π', elles seront en équilibre avec cette eau si on les soumet à une même pression Π.

Soient $F_1(s_a, \Pi, T)$ et $\mathcal{F}_1(s_b, \Pi, T)$ les fonctions potentielles du dissolvant au sein de ces deux dissolutions; nous aurons [Chap. I, égalité (15)]

$$F_1(s_a, \Pi, T) = \mathcal{F}_1(s_b, \Pi, T). \tag{13}$$

Imaginons que la température T soit le point de congélation de la première dissolution sous une pression P qui peut être différente de Π, *mais qui n'en diffère pas d'une quantité extrêmement grande*. Sous la même pression P, la seconde dissolution a

---

[1] DEBRAY, *Rapport sur un Mémoire de M. Raoult, intitulé : Loi générale de congélation des dissolvants* (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 827; 1883).

[2] P. DUHEM, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 130. Paris, 1886.

pour point de congélation une température $\mathfrak{T}$. Nous allons démontrer que $\mathfrak{T}$ diffère très peu de T; dans le cas particulier où les deux pressions P et Π sont égales, nous prouverons que $\mathfrak{T}$ est identique à T.

En vertu de l'égalité (4), nous aurons

$$F_1(s_a, P, T) = X_1(P, T), \tag{14}$$

$$\mathcal{F}_1(s_b, P, \mathfrak{T}) = X_1(P, \mathfrak{T}). \tag{14 bis}$$

Ces deux dernières égalités nous donnent

$$F_1(s_a, P, T) - \mathcal{F}_1(s_b, P\,T) = \int_T^{\mathfrak{T}} \frac{\partial}{\partial t}[\mathcal{F}_1(s_b, P, t) - X_1(P, t)]\,dt,$$

tandis que l'égalité (13) nous donne

$$F_1(s_a, P, T) - \mathcal{F}_1(s_b, P, T) = \int_\Pi^P \frac{\partial}{\partial \varpi}[F_1(s_a, \varpi, T) - \mathcal{F}_1(s_b, \varpi, T)]\,d\varpi.$$

Ces deux égalités permettent d'écrire

$$\left\{\begin{aligned} &\int_T^{\mathfrak{T}} \frac{\partial}{\partial t}[F_1(s_b, P, t) - X_1(P, t)]\,dt \\ &\quad = \int_{\mathfrak{T}}^P \frac{\partial}{\partial \varpi}[F_1(s_a, \varpi, T) - \mathcal{F}_1(s_b, \varpi, T)]\,d\varpi. \end{aligned}\right. \tag{15}$$

Mais nous avons, en désignant par $\sigma_a(s_a, \varpi, T)$ le volume spécifique de la première dissolution sous la pression ϖ, à la température T [égalité (8)]

$$\frac{\partial F_1(s_a, \varpi, T)}{\partial \varpi} = \sigma_a(s_a, \varpi, T) - s_a(1 + s_a)\frac{\partial \sigma_a(s_a, \varpi, T)}{\partial s_a},$$

ou, *en négligeant la compressibilité de la dissolution,*

$$\frac{\partial F_1(s_a, \varpi, T)}{\partial \varpi} = \sigma_a(s_a, T) - s_a(1 + s_a)\frac{\partial \sigma_a(s_a, T)}{\partial s_a}. \tag{16}$$

Nous aurons de même, et au même degré d'approximation,

$$\frac{\partial \mathcal{F}_1(s_b, \varpi, T)}{\partial \varpi} = \sigma_b(s_b, T) - s_b(1 + s_b)\frac{\partial \sigma_b(s_b, T)}{\partial s_b}. \tag{16 bis}$$

Les égalités (16) et (16 *bis*) donnent

$$\int_{\Pi}^{P} \frac{\partial}{\partial \varpi} [F_1(s_a, \varpi, T) - \mathcal{F}_1(s_b, \varpi, T)]\, d\varpi$$
$$= \left[\sigma_a(s_a, T) - s_a(1 + s_a)\frac{\partial \sigma_a(s_a, T)}{\partial s_a} - \sigma_b(s_b, T) + s_b(1 + s_b)\frac{\partial \sigma_b(s_b, T)}{\partial s_b}\right](P - \Pi).$$

La quantité entre [ ] est une quantité en général fort petite. Si donc $(P - \Pi)$ n'est pas extrêmement grand, ce que nous avons supposé, le second membre de l'égalité (15) sera une quantité fort petite.

Le premier membre ne peut, en général, être une quantité très petite que si les deux températures T et $\mathfrak{T}$ sont très voisines. En effet, la quantité sous le signe $\int$ n'est pas, en général, très petite; on le reconnaît sans peine en remarquant que, pour $t = T$, cette quantité se réduit à

$$\frac{\partial}{\partial \mathfrak{T}} [\mathcal{F}_1(s_b, P, \mathfrak{T}) - X_1(P, \mathfrak{T})],$$

quantité égale, d'après l'égalité (11), à

$$-\frac{E}{T}\mathfrak{L}_b(P, \mathfrak{T}),$$

$\mathfrak{L}_b(P, \mathfrak{T})$ étant la chaleur de fusion de la glace au sein de la seconde dissolution.

Il est donc prouvé, comme nous l'avions annoncé, que les deux températures T et $\mathfrak{T}$ diffèrent peu.

Si la pression P était exactement égale à Π, l'égalité (14) deviendrait

$$F_1(s_a, \Pi, T) = X_1(\Pi, T).$$

Comparée à l'égalité (13), elle donnerait

$$\mathcal{F}_1(s_b, \Pi, T) = X_1(\Pi, T),$$

égalité en vertu de laquelle T serait le point de congélation de la seconde dissolution sous la pression Π. Ainsi se trouve démontrée la seconde partie de notre proposition.

Enonçons cette proposition :

Deux dissolutions sont isotoniques à une certaine température T; *cette température* T *devient le point de congélation de l'une de ces dissolutions sous une pression* P, *qui ne diffère pas extrêmement de la pression* Π *sous laquelle l'isotonie a lieu; sous cette pression* P, *la seconde dissolution a un point de congélation* $\mathfrak{T}$ *qui diffère extrêmement peu de* T. *Si les pressions* P *et* Π *sont identiques, les températures* T *et* $\mathfrak{T}$ *sont aussi identiques.*

Cette loi est due à M. J.-H. Van't Hoff (¹).

§ III. — Le point de congélation et le poids moléculaire.

Considérons diverses solutions formées avec un même dissolvant, et dans lesquelles les corps dissous appartiennent à une même série. Supposons que les concentrations de ses dissolutions soient entre elles comme les poids moléculaires des corps dissous. Nous savons que, sous une même pression Π, à une même température T, la fonction potentielle thermodynamique $P_1(s, \Pi, T)$ du dissolvant a, pour toutes ces dissolutions, la même valeur (Chap. I, § II); elle aura seulement, pour ces diverses solutions, des valeurs sensiblement égales, si les corps considérés n'appartiennent à la même série que d'une manière approchée.

Supposons que la température T soit, sous la pression Π, le point de congélation de l'une de ces solutions. En vertu de l'égalité (4), la fonction $F_1(s, \Pi, T)$ sera, pour cette solution, égale à $X_1(\Pi, T)$; d'après ce que nous venons de dire, elle sera égale à $X_1(\Pi, T)$ pour toutes les autres dissolutions. La température T sera donc, sous la pression Π, le point de congélation de toutes ces dissolutions.

Nous pouvons donc énoncer la loi suivante :

Si l'on forme diverses dissolutions contenant, pour une

(¹) J.-H. Van't Hoff, *L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué* (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XX, p. 239; 1885). — P. Duhem, *Sur la pression osmotique* (*Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VI, p. 397; 1887).

même masse d'un même dissolvant, des masses de corps d'une même série proportionnelle aux poids moléculaires de ces corps, toutes ces dissolutions auront, sous la même pression, le même point de congélation.

Cette loi n'est qu'approchée, si les corps considérés appartiennent seulement d'une manière approchée à une même série.

Cette loi a été énoncée d'abord, pour les solutions aqueuses, par M. de Coppet [1]. M. Raoult [2] l'a vérifiée par un nombre immense d'expériences portant sur des dissolutions faites soit dans l'eau, soit dans d'autres liquides.

§ IV. — Le point de congélation et la loi de M. J.-H. Van't Hoff.

L'abaissement du point de congélation d'un dissolvant par la dissolution d'un corps étranger dépend de l'équation

$$\frac{E\mathcal{L}(s,\Pi)}{T}\frac{\partial T(s,\Pi)}{\partial s} = \frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial s}. \tag{12 bis}$$

Proposons-nous de trouver le point de congélation T d'une dissolution dont la concentration s est infiniment petite. Soit T_0 le point de congélation du dissolvant pur sous la même pression Π. Nous aurons

$$T - T_0 = \left[\frac{\partial T(s,\Pi)}{\partial s}\right]_{s=0} s. \tag{17}$$

Mais nous avons [Chap. I, égalités (21) et (24)]

$$\left[\frac{\partial F_1(s,\Pi,T_0)}{\partial s}\right]_{s=0} = \varphi(T_0). \tag{18}$$

Si nous désignons par $\mathcal{L}_1(\Pi)$ la chaleur de fusion du dissolvant pur, sous la pression Π, les égalités (12 *bis*) et (18) nous donneront

$$\left[\frac{\partial T(s,\Pi)}{\partial s}\right]_{s=0} = \frac{T_0}{E}\frac{\varphi(T_0)}{\mathcal{L}_1(\Pi)}.$$

---

(1) De Coppet, *Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 366, 1871 : t. XXV, p. 502, et t. XXVI, p. 98; 1872).

(2) Raoult, *loc. cit.*

L'égalité (17) devient donc

$$T - T_0 = \frac{T_0}{E} \frac{\varphi(T_0)}{\zeta_1(\Pi)} s. \tag{19}$$

L'abaissement du point de congélation d'une solution très diluée est proportionnel à la concentration de la dissolution.

Cette loi a été découverte en 1788 par Blagden; elle a été vérifiée depuis par de nombreux travaux.

Supposons maintenant que la dissolution suive la loi de M. Van't Hoff, exprimée par l'égalité [Chap. I, égalité (34)]

$$\varphi(T_0) = -\frac{2\Sigma}{\varpi_2} R_i T_0, \tag{20}$$

i étant une constante qui dépend de la nature du corps 1 et de la nature du dissolvant 2. L'égalité (19) deviendra, en vertu de l'égalité (20),

$$T - T_0 = -\frac{2\Sigma}{\varpi_2} \frac{R}{E} \frac{T_0^2}{\zeta_1(\Pi)} is. \tag{21}$$

L'abaissement du point de congélation d'un même dissolvant au moyen de corps dissous différents sera proportionnel, pour les dissolutions qui suivent la loi de M. Van't Hoff, d'une part, au quotient $\frac{s}{\varpi^2}$ de la dissolution par le poids moléculaire du corps dissous; d'autre part, au coefficient i qui a la même valeur pour toutes les solutions formées avec les corps d'une même série.

Cette loi est vérifiée par les nombreuses expériences de M. Raoult.

On peut soumettre cette loi à un contrôle intéressant.

Nous avons vu (Chap. I, § V) que l'étude de la pression osmotique avait permis de déterminer, pour diverses solutions, la valeur de i. D'autre part, la détermination du point de congélation de ces solutions, jointe à la relation (21), permet de calculer d'une autre manière le coefficient i. Si la loi de M. Van't Hoff est exacte, ces deux méthodes, appliquées au calcul du coefficient i pour une même solution, doivent fournir deux valeurs sensible-

ment égales. Voici un Tableau, emprunté à M. Van't Hoff [1], qui met cet accord en évidence. Les déterminations de points de congélation sont empruntées à M. Raoult; les déterminations de pressions osmotiques sont empruntées à M. H. de Vries [2], sauf celles qui sont marquées D. et H.; celles-ci sont dues à MM. Donders et Hamburger [3]. Toutes les dissolutions étudiées sont des solutions aqueuses.

Substance dissoute.	Valeur de i, d'après la pression osmotique.	Valeur de i, d'après l'abaissement du point de congélation.
Sucre de canne	1	1
» inverti	1	1,04
Acide malique	1,05	1
Acide tartrique	1,07	1,05
Acide citrique	1,07	1,04
Chlorure de sodium	1,76 D. et H.	1,89
» de potassium	1,6	1,82
» d'ammonium	1,6	1,88
Bromure de potassium	1,77 D. et H.	1,9
Iodure de potassium	1,76 D. et H.	1,9
Nitrate de sodium	1,6	1,82
Nitrate de potassium	1,76 D. et H.	1,66
Acétate de potassium	1,66 D. et H.	1,86
Carbonate de potassium	2,36 D. et H.	2,43
Sulfate de potassium	2,08	2,11
Tartrate $C^4H^4K^2O^6$	2,11	1,96
Malate $C^4H^4MgO^5$	1	1,04
Sulfate de magnésium	1,04	1,04

« Il y a donc en général, dit M. Van't Hoff, concordance entre les valeurs de i obtenues par deux voies différentes, et les déviations semblent rentrer dans les erreurs d'observation possibles », surtout si l'on observe que les déterminations d'*isotonie* faites par M. de Vries au moyen de cellules végétales, et par MM. Donders

---

(1) J.-H. Van't Hoff, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* (*Kongl. svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*. Band XXI, n° 17, p. 26; 1886).

(2) H. de Vries, *Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft* (*Pringsheim's Jahrbücher*, XIV).

(3) Donders et Hamburger, *Onderzœkingen gedaan in het physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool*, 3e série, t, IX, p. 26.

et Hamburger au moyen de globules sanguins, ne sont pas exemptes de critiques.

§ V. — La loi de Deluc.

Laissant momentanément de côté les diverses lois approchées, d'origine purement expérimentale, que nous avons examinées dans les deux paragraphes précédents, nous allons revenir à l'étude générale de la congélation des dissolvants.

Considérons un système soumis à la pression uniforme et constante Π et porté à la température T : il renferme une dissolution contenant une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 d'un sel dissous; il renferme, en outre, une masse m_2 de sel solide et une masse μ_1 de dissolvant congelé. Le potentiel thermodynamique a pour valeur

$$\Phi = \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) + X_1(\Pi, T)\mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T)m_2.$$

Cherchons les conditions d'équilibre d'un semblable système. Une modification infiniment petite du système, produite sous pression constante et à une température constante, donne à Φ un accroissement

$$\delta\Phi = \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial M_1}\delta M_1 + \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial M_2}\delta M_2 + X_1(\Pi, T)\delta\mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T)\delta m_2,$$

qui peut encore s'écrire

$$\begin{aligned}\delta\Phi = F_1(s, \Pi, T)\delta M_1 + F_2(s, \Pi, T)\delta M_2 \\ + X_1(\Pi, T)\delta\mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T)\delta m_2.\end{aligned}$$

Les conditions d'équilibre cherchées s'obtiendront donc en écrivant que l'on a

$$(22)\quad \left\{\begin{aligned} &F_1(s, \Pi, T)\delta M_1 + F_2(s, \Pi, T)\delta M_2 \\ &\qquad + X_1(\Pi, T)\delta\mu_1 + \Psi'_1(\Pi, T)\delta m_2 \geqq 0,\end{aligned}\right.$$

pour toutes les valeurs de δM_1, δM_2, δm_1, δm_2 qui sont compatibles avec la définition du système.

Pour pousser plus loin la discussion, nous devrons distinguer plusieurs cas :

PREMIER CAS. — *Il existe, dans le système, une dissolution du sel solide, du dissolvant congelé.*

Aucune des quatre masses M_1, M_2, μ_1, μ_2 n'étant égale à zéro, les quantités δM_1, δM_2, $\delta\mu_1$, $\delta\mu_2$ ne sont soumises qu'aux conditions

$$\delta M_1 + \delta\mu_1 = 0, \tag{23}$$

$$\delta M_2 + \delta\mu_2 = 0. \tag{24}$$

Dès lors, si l'on peut donner aux quatre variations les valeurs

$$\delta M_1, \quad \delta M_2, \quad \delta\mu_1, \quad \delta\mu_2,$$

on peut leur donner aussi les valeurs

$$-\delta M_1, \quad -\delta M_2, \quad -\delta\mu_1, \quad -\delta\mu_2.$$

Il en résulte que la condition (22) peut se mettre sous la forme suivante :

On a

$$\left\{\begin{aligned} &F_1(s, \Pi, T)\,\delta M_1 + F_2(s, \Pi, T)\,\delta M_2 \\ &\qquad + X_1(\Pi, T)\,\delta\mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T)\,\delta m_2 = 0, \end{aligned}\right. \tag{25}$$

toutes les fois que les conditions (23) et (24) sont vérifiées. Si, en effet, pour un système de valeurs

$$\delta M_1, \quad \delta M_2, \quad \delta\mu_1, \quad \delta m_2,$$

on avait

$$F_1(s, \Pi, T)\,\delta M_1 + F_2(s, \Pi, T)\,\delta M_2 + X_1(\Pi, T)\,\delta\mu_1 + \Psi'_2(\Pi, T)\,\delta m_2 > 0,$$

pour le système inverse

$$\delta M'_1 = -\delta M_1, \quad \delta M'_2 = -\delta M_2, \quad \delta\mu'_1 = -\delta\mu_1, \quad \delta m'_2 = -\delta m_2,$$

on aurait

$$F_1(s, \Pi, T)\,\delta M'_1 + F_2(s, \Pi, T)\,\delta M'_2 + X_1(\Pi, T)\,\delta\mu'_1 + \Psi'_2(\Pi, T)\,\delta m'_2 < 0.$$

Mais il est facile de voir que, pour que l'égalité (25) soit vérifiée toutes les fois que les égalités (23) et (24) le sont, il est né-

cessaire et suffisant que l'on ait à la fois

$$F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0,$$
$$F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0.$$

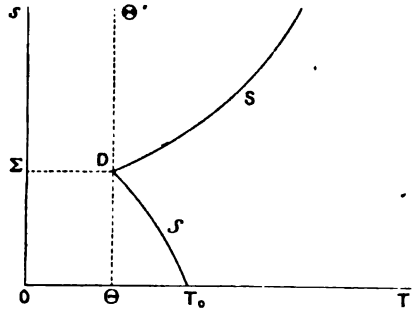
De là le théorème suivant :

Sous une pression donnée Π, *il existe une seule température et une seule concentration de la dissolution qui permettent à la dissolution, au sel solide, au dissolvant congelé, de subsister simultanément en équilibre. Cette température* Θ *et cette concentration* Σ *sont définies par les équations*

$$(26) \qquad \begin{cases} F_1(\Sigma, \Pi, \Theta) - X_1(\Pi, \Theta) = 0, \\ F_2(\Sigma, \Pi, \Theta) - \Psi'_2(\Pi, \Theta) = 0. \end{cases}$$

Si nous supposons la pression Π constante et donnée; si nous prenons pour axe des abscisses l'axe des températures T; pour

Fig. 1.



axe des ordonnées l'axe des concentrations s, il sera facile de déterminer le point dont les coordonnées sont Θ et Σ.

L'équation

$$F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0$$

est [Chap. II, égalité (2)] la condition qui exprime que la dissolution est saturée sous la pression Π, à la température T. Cette équation, qui peut encore s'écrire [Chap. II, égalité (6)]

$$s = S(\Pi, T),$$

représente, pour une pression donnée Π, la *courbe de solubilité* du sel (*fig.* 1, courbe S).

L'équation

$$F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0 \tag{4}$$

est la condition d'équilibre entre la dissolution et le dissolvant congelé. Cette équation, qui peut encore s'écrire

$$s = \mathcal{S}(\Pi, T),$$

représente, pour une pression donnée Π, la *courbe des variations du point de congélation avec la concentration* (*fig.* 1, courbe $\mathcal{S}$).

Le point D, *où ces deux courbes* S *et* $\mathcal{S}$ *se coupent, est le point de coordonnées* Θ *et* Σ.

Hors de ce point, le système ne peut être en équilibre s'il renferme à la fois une dissolution du dissolvant congelé, du sel solide; l'équilibre n'est possible que si l'un au moins de ces trois corps est exclu.

Deuxième cas. — *Dans le système, il n'y a pas de dissolvant congelé.*

Dans ce cas, $\delta\mu_1$ ne peut être négatif; la définition du système exige donc que l'on joigne, aux conditions (23) et (24), la condition nouvelle

$$\delta\mu_1 \geqq 0. \tag{27}$$

C'est moyennant les conditions (23), (24) et (27) que la condition (22) doit être vérifiée.

On peut évidemment prendre

$$\delta\mu_1 = 0, \quad \delta M_1 = 0, \quad \delta m_2 \text{ arbitraire}, \quad \delta M_2 = -\delta m_2.$$

La condition (22) ne peut donc être vérifiée que si l'on a, en premier lieu,

$$F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0. \tag{28}$$

Cette première condition remplie, la condition (22) devient

$$F_1(s, \Pi, T)\,\delta M_1 + X_1(\Pi, T)\,\delta\mu_1 \geqq 0$$

ou, en vertu de l'égalité (23) et de la condition (27),

$$F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) \leqq 0. \tag{29}$$

L'égalité

$$F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0$$

est d'ailleurs incompatible avec l'égalité (28), si les coordonnées s et T du point représentatif du système ne sont pas celles du point D. Si donc nous excluons le cas où le système se trouve au point D, nous obtiendrons pour conditions d'équilibre d'un système qui ne renferme pas de dissolvant congelé, en premier lieu, l'égalité (28) qui exprime que la dissolution est saturée, et, par conséquent, que $s = S(\Pi, T)$; en second lieu, l'inégalité

$$F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) < 0,$$

que l'égalité (28) permet d'écrire

$$F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) < 0. \tag{30}$$

Étudions cette inégalité.

Sous une pression donnée Π, la quantité

$$K_1 = F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T)$$

ne peut devenir égale à zéro qu'au moment où la température T devient égale à Θ; c'est seulement lorsque T passe par la valeur Θ que cette quantité peut changer de signe. Nous saurons donc quel est le signe de cette quantité pour chaque valeur de T, si nous savons quel est son signe pour les valeurs de T infiniment peu inférieures à Θ, et pour les valeurs de T infiniment peu supérieures à Θ.

Or, si T diffère infiniment peu de Θ, la quantité

$$K_1 = F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T)$$

peut s'écrire

$$K_1 = \left\{ \frac{\partial F_1[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_1[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \Theta} - \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right\} (T - \Theta).$$

Mais l'identité (10) donne, à la température Θ,

$$\frac{\partial F_1[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_1[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \Theta} - \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} = 0.$$

Si donc on remarque que

$$S(\Pi, \theta) = \mathcal{S}(\Pi, \theta) = \Sigma,$$

on voit que l'on peut écrire

$$K_1 = \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \Sigma}\left[\frac{\partial S(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \theta)}{\partial \theta}\right](T - \theta).$$

Comme l'inégalité (5) nous enseigne que l'on a

$$\frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \Sigma} < 0,$$

nous voyons que, pour les températures infiniment voisines de θ, K_1 a le signe de

$$\left[\frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial S(\Pi, \theta)}{\partial \theta}\right](T - \theta).$$

Cette conclusion s'étend immédiatement, en vertu des remarques que nous avons faites, à toutes les valeurs de T, en sorte que l'inégalité (30) peut être remplacée par l'inégalité

$$(31) \qquad \left[\frac{\partial S(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \theta)}{\partial \theta}\right](T - \theta) > 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'égalité (28), nous montre que, *pour qu'il y ait équilibre dans un système qui ne renferme pas de dissolvant congelé, il est nécessaire et suffisant :*

1° *Que la dissolution soit saturée à la température de l'expérience;*

2° *Que cette température* T *soit, par rapport à la température* θ, *du côté où* $(T - \theta)$ *est de même signe que*

$$\frac{\partial S(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \theta)}{\partial \theta}.$$

Troisième cas. — *Dans le système, il n'y a pas de sel solide.*

Dans ce cas, δm_2 ne peut être négatif; la définition du système exige donc que l'on joigne aux conditions (23) et (24) la condition

$$(32) \qquad \delta m_2 > 0.$$

C'est moyennant les conditions (23), (24) et (32) que la condition (22) doit être vérifiée.

On peut évidemment prendre

$$\delta M_1 \text{ arbitraire}, \quad \delta\mu_1 = -\delta M_1, \quad \delta M_2 = 0, \quad \delta m_2 = 0.$$

La condition (22) ne peut donc être vérifiée que si l'on a, en premier lieu,

$$F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) = 0. \tag{4}$$

Cette première condition remplie, la condition (22) devient

$$F_2(s, \Pi, T)\,\delta M_2 + \Psi'_2(\Pi, T)\,\delta m_2 \geqq 0,$$

ou bien, en vertu de l'égalité (23) et de la condition (32),

$$F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) \leqq 0. \tag{33}$$

L'égalité

$$F_2(S, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T) = 0$$

est d'ailleurs incompatible avec l'égalité (4), à moins que l'on n'ait

$$s = \Sigma, \qquad T = \Theta,$$

hypothèse que nous exclurons.

Nous obtenons donc comme conditions d'équilibre du système privé de sel solide, en premier lieu, l'égalité (4), qui peut s'écrire

$$s = \mathcal{S}(\Pi, T),$$

et qui exprime que la température T est, sous la pression Π, le point de congélation d'une dissolution de concentration s; en second lieu, l'inégalité

$$F_2(s, \Pi, T) + \Psi'_2(\Pi, T) < 0,$$

qui peut s'écrire, en vertu de l'égalité (4),

$$F_2[\mathcal{S}(\Pi, T), \Pi, T] - \Psi'_2(\Pi, T) < 0. \tag{34}$$

La quantité

$$K_2 = F_2[\mathcal{S}(\Pi, T), \Pi, T] - \Psi_2(\Pi, T)$$

ne peut changer de signe que si la température T passe par la valeur Θ.

Par conséquent, pour déterminer le signe qu'une certaine température T fait prendre à K_2, on pourra supposer que cette température T, sans atteindre Θ, en devienne infiniment voisine.

Lorsque T est infiniment voisin de Θ, K_2 peut s'écrire

$$K_1 = \left\{ \frac{\partial F_2[\mathcal{S}(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \mathcal{S}} \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_2[\mathcal{S}(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right\} (T - \Theta).$$

Mais l'identité [Chap. II, égalité (15)]

$$\frac{\partial F_2[S(\Pi, T), \Pi, T]}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_2[S(\Pi, T), \Pi, T]}{\partial T} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} = 0$$

donne, à la température Θ,

$$\frac{\partial F_2[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_2[S(\Pi, \Theta), \Pi, \Theta]}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} = 0.$$

Si l'on observe que

$$\mathcal{S}(\Pi, \Theta) = S(\Pi, \Theta) = \Sigma,$$

on voit que l'on peut écrire

$$K_2 = \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \left[\frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta).$$

Mais nous avons [Chap. I, inégalité (11)]

$$\frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} > 0.$$

K_2 a donc, pour une température T infiniment voisine de Θ, le signe de

$$\left[\frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta).$$

D'après ce que nous avons dit, cette conclusion s'étend à toutes les températures.

L'inégalité (34) devient donc

$$(31\ bis) \qquad \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} \right] (T - \Theta) > 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'égalité (4), nous montre que, *pour*

qu'il y ait équilibre dans un système qui ne renferme pas de sel solide, il faut et il suffit :

1° *Que la température de l'expérience coïncide avec le point de congélation de la dissolution;*

2° *Que cette température* T *soit située du côté de* Θ *où* $(T - \Theta)$ *a le même signe que*

$$\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}.$$

Quatrième cas. — *Le système ne renferme pas de dissolution.*

Dans ce cas, on doit nécessairement joindre aux égalités (23) et (24) les conditions

$$\delta M_1 \geqq 0, \tag{35}$$

$$\delta M_2 \geqq 0. \tag{36}$$

De plus, la concentration de la dissolution engendrée a pour valeur

$$s = \frac{\partial M_2}{\partial M_1}. \tag{37}$$

En vertu des égalités (23), (24) et (37), la condition (22) peut s'écrire

$$\{F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) + s[F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)]\}\,\delta M_1 \geqq 0$$

ou bien, en vertu de l'inégalité (35),

$$F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) + s[F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)] \geqq 0. \tag{38}$$

Cette inégalité doit avoir lieu quel que soit s.

Posons

$$G(s, \Pi, T) = F_1(s, \Pi, T) - X_1(\Pi, T) + s[F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)].$$

Nous aurons

$$\frac{\partial G}{\partial s} = \frac{\partial F_1}{\partial s} + s\frac{\partial F_2}{\partial s} + F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T)$$

ou bien, à cause de l'égalité [Chap. I, égalité (7)],

$$\frac{\partial F_1}{\partial s} + s\frac{\partial F_2}{\partial s} = 0,$$

$$\frac{\partial G}{\partial s} = F_2(s, \Pi, T) - \Psi'_2(\Pi, T).$$

La quantité $\frac{\partial G}{\partial s}$ est donc nulle si $s = S(\Pi, T)$; positive, si s surpasse $S(\Pi, T)$; négative, si s est inférieur à $S(\Pi, T)$. Donc, pour $s = S(\Pi, T)$, $G(s, \Pi, T)$ est minimum. Pour que, conformément à la condition (38), $G(s, \Pi, T)$ ne soit négatif pour aucune valeur de s, il faut et il suffit que l'on ait

$$G[S(\Pi, T), \Pi, T] \geqq 0.$$

Or, à cause de l'identité

$$F_2[S(\Pi, T), \Pi, T] - \Psi'_2(\Pi, T) = 0,$$

cette condition devient

$$F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) \geqq 0.$$

D'ailleurs, si la température T n'est pas la température Θ, on ne peut avoir

$$F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) = 0,$$

en sorte que la condition précédente peut s'écrire simplement

$$F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T) > 0. \tag{39}$$

Nous avons vu que la quantité

$$K_1 = F_1[S(\Pi, T), \Pi, T] - X_1(\Pi, T)$$

avait, en toutes circonstances, le signe de

$$\left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}\right](T - \Theta).$$

L'inégalité (39) peut donc s'écrire

$$\left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}\right](T - \Theta) < 0. \tag{40}$$

Telle est la condition qui assure l'équilibre d'un système ne renfermant pas de dissolution.

Ainsi, *pour qu'un système qui renferme seulement du sel solide et du dissolvant congelé soit en équilibre, il faut et il suffit que la température* T *soit du côté de la température* Θ *où* $(T - \Theta)$ *a un signe contraire à celui de la quantité*

$$\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}.$$

Résumons cette discussion.

Un système qui renferme à la fois du sel solide, du dissolvant congelé et une dissolution ne peut être en équilibre qu'au point D (*fig.* 1), où se coupent la courbe S de solubilité du sel et la courbe $\mathcal{S}$, qui représente la loi de l'abaissement du point de congélation avec la concentration.

La parallèle $\Theta\Theta'$, menée, par le point D, à l'axe $O\mathcal{S}$, partage le plan en deux régions. Dans l'une, que nous nommerons la *première région,* $(T - \Theta)$ a le signe de $\left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}\right]$; dans l'autre, que nous nommerons la *seconde région,* $(T - \Theta)$ n'a pas le signe de $\left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}\right]$.

Dans la première région, on peut observer deux sortes d'état d'équilibre :

1° L'équilibre entre le sel solide et la dissolution; il faut et il suffit pour cela que la dissolution soit saturée à la température de l'expérience;

2° L'équilibre entre le dissolvant congelé et la dissolution; il faut et il suffit pour cela que la température coïncide avec le point de congélation du dissolvant au sein de la dissolution.

Dans la seconde région, on ne peut observer qu'un seul état d'équilibre, l'équilibre entre le dissolvant congelé et le sel solide; la possibilité de cet équilibre n'exige aucune condition accessoire.

Il reste à connaître, dans chaque cas particulier, le signe de

$$\chi = \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}.$$

Pour toutes les dissolutions en présence desquelles la glace fond avec absorption de chaleur, $\frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}$ est négatif, comme

nous l'avons vu au § 1. Si donc, au voisinage de la température θ, la solubilité du sel est croissante avec la température, la quantité

$$\chi = \frac{\partial S(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial \mathcal{S}(\Pi, \theta)}{\partial \theta}$$

sera positive. Ces remarques suffisent à prouver que cette quantité sera positive pour la plupart des dissolutions connues.

On peut, d'une autre manière, trouver le signe de la quantité γ.

Considérons une masse μ_1 du dissolvant congelé et une masse m_2 du sel solide, le rapport $\frac{m_2}{\mu_1}$ de ces deux masses étant précisément égal à Σ. Plaçons ce mélange sous la pression Π, à la température θ, et supposons qu'il se liquéfie graduellement, de telle sorte que la concentration de la dissolution formée soit, à chaque instant, égale à Σ. Cette liquéfaction absorbera une quantité de chaleur

$$(\mu_1 + m_2)q.$$

Or l'opération considérée est réversible. Au début, l'entropie du système a pour valeur

$$-\frac{1}{E}\left[\mu_1 \frac{\partial X_1(\Pi, \theta)}{\partial \theta} + m_2 \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \theta)}{\partial \theta}\right].$$

A la fin, elle a pour valeur

$$-\frac{1}{E}\frac{\partial \mathcal{S}(m_1, \mu_2, \Pi, \theta)}{\partial \theta} = -\frac{1}{E}\left[\mu_1 \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta} + m_2 \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta}\right].$$

On a donc

$$\begin{aligned} &\mu_1\left[\frac{\partial X_1(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta}\right] \\ &+ m_2\left[\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta}\right] = E(\mu_1 + m_2)\frac{q}{\theta}, \end{aligned}$$

ou bien, à cause de l'égalité supposée,

$$\frac{m_2}{\mu_1} = \Sigma,$$

$$(41) \quad \left\{ \begin{aligned} &\left[\frac{\partial X_1(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta}\right] \\ &+ \Sigma\left[\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \theta)}{\partial \theta}\right] = E(1 + \Sigma)\frac{q}{\theta}. \end{aligned} \right.$$

Mais on a

$$\frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial X_1(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} = 0,$$

$$\frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} + \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} = 0,$$

$$\frac{\partial F_1(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} + \Sigma \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Theta} = 0.$$

L'égalité (41) devient donc

$$(42) \qquad \frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} \left[\frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta} - \frac{\partial S(\Pi, \Theta)}{\partial \Theta}\right] = E \frac{1 + \Sigma}{\Sigma} \frac{q}{\Theta}.$$

Si l'on se souvient que l'on a

$$\frac{\partial F_2(\Sigma, \Pi, \Theta)}{\partial \Sigma} > 0,$$

on voit que l'égalité (42) entraîne la conséquence suivante :

Les deux quantités χ et q sont de même signe.

Ainsi donc, si le mélange de glace et de sel, de composition $\frac{m_2}{\mu_1} = \Sigma$, absorbe de la chaleur en fondant à la température Θ, sous la pression Π, la quantité χ est positive; l'inverse aurait lieu si le même mélange fondait avec dégagement de chaleur.

C'est le premier cas qui est réalisé par l'expérience. Ne nous occupons que de ce cas.

D'après ce que nous avons dit plus haut, aux températures supérieures à Θ, on pourra observer soit l'équilibre entre le sel solide et la dissolution, soit l'équilibre entre le dissolvant congelé et la dissolution; mais un système renfermant à la fois du sel et de la glace ne pourra, à ces températures, être en équilibre : le sel fera fondre la glace. Au contraire, au-dessous de la température Θ, le sel solide et la glace seront en équilibre; aucun système renfermant une portion quelconque de dissolution ne peut être en équilibre.

Les propriétés remarquables du point D (*fig.* 1), qui définit la température Θ, ont été découvertes au siècle dernier par Deluc; Blagden les a vérifiées à nouveau en 1788. Voici, pour les solu-

tions aqueuses de quelques sels, sous la pression atmosphérique, les valeurs de la température Θ et de la concentration Σ :

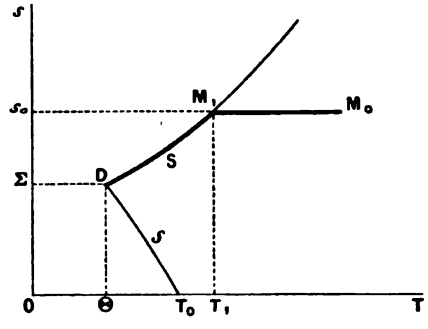
	$\theta = \Theta - 273$.	Σ.
Sulfate de potassium	— 1,9	0,10
Nitrate de potassium	— 2,8	0,13
Chlorure de potassium	—10,9	0,30
Nitrate d'ammonium	—16,7	0,45
Chlorure de sodium.....	—21,3	0,33

Imaginons qu'à une température supérieure à Θ nous prenions une dissolution et que nous la refroidissions lentement, dans des conditions telles que le système soit à chaque instant en équilibre. Pour fixer les idées, supposons qu'il s'agisse d'un sel dont la solubilité croît avec la température; deux cas sont à distinguer dans la discussion des phénomènes produits :

1° La concentration initiale s_0 est supérieure à Σ.

La dissolution se refroidit d'abord en restant homogène et, partant, en gardant une composition constante. Le point figuratif (*fig.* 2) décrit une parallèle M_0M_1 à la ligne OT.

Fig. 2.



Cette parallèle rencontre la ligne S en un point M_1 dont l'abscisse est T_1. Lorsqu'on abaisse la température au-dessous de T_1, la dissolution, saturée, laisse déposer du sel solide; le point figuratif décrit la ligne M_1D.

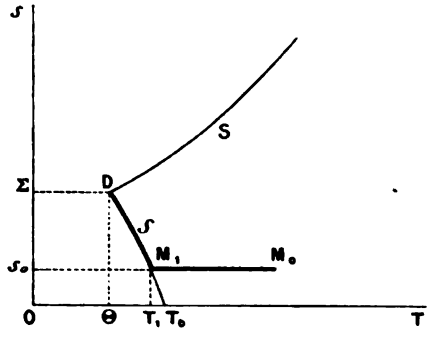
Au moment où le point figuratif arrive en D, la température a la valeur Θ, et la concentration la valeur Σ. Si l'on abaisse la température au-dessous de Θ, la dissolution se prend en masse et donne un mélange de glace et de sel dont la composition Σ est

indépendante de la masse de la dissolution et de sa concentration initiale s_0.

2° La concentration initiale s_0 est inférieure à Σ.

La dissolution se refroidit d'abord en restant homogène et, partant, en gardant une composition constante. Le point figuratif (*fig.* 3) décrit une parallèle M_0M_1 à la ligne OT.

Fig. 3.



Cette parallèle rencontre la ligne s en un point M_1 dont l'abscisse est T_1; T_1 est le point de congélation d'une dissolution de concentration s_0. Si la température descend au-dessous de T_1, la dissolution laisse déposer de la glace; le point figuratif suit la ligne M_1D.

Lorsque le point figuratif arrive en D, la température a la valeur Θ, et la concentration la valeur Σ. Si l'on abaisse la température au-dessous de Θ, la dissolution se prend en masse et donne un mélange de glace et de sel dont la composition Σ est indépendante de la masse de la dissolution et de la concentration initiale s_0.

Les deux modifications que nous venons d'étudier donnent un mélange de glace et de sel, de composition fixe Σ. Au-dessous de la température Θ, ce mélange demeure solide; mais il suffit que la température soit maintenue à une température infiniment peu supérieure à Θ pour qu'il se liquéfie en entier.

M. Guthrie [1] a observé avec beaucoup de soin tous ces phé-

[1] GUTHRIE, *On salt solutions and attached water* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. XLIX, p. 1, 206, 266; 1875).

nomènes; mais il a cru que le mélange de glace et de sel, de composition fixe Σ, était un composé défini qu'il a nommé un *cryohydrate*. Cette dernière opinion est erronée : non seulement la composition de ce corps solide ne correspond à aucune formule chimique simple; mais encore, si l'on pouvait répéter l'expérience sous des pressions Π très différentes de la pression atmosphérique, on trouverait en général à ce corps solide une composition différente.

CHAPITRE IV.

VAPORISATION DES DISSOLVANTS.

§ I. — Tension de la vapeur émise par une dissolution.

Un système renferme :

1° Une dissolution contenant une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 de sel dissous;

2° Une masse m_1 de vapeur du dissolvant.

Le corps dissous est supposé non volatil.

Ce système est soumis à une pression constante Π et porté à une température T.

Soit $\Phi_1(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante Π, à la température T, de l'unité de masse de vapeur du dissolvant.

Le potentiel thermodynamique du système sera

$$\Phi = \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T) + m_1 \Phi_1(\Pi, T). \tag{1}$$

Si une masse δM_1 de vapeur se condense en se mélangeant à la dissolution, Φ éprouve un accroissement

$$\left\{\begin{aligned} \delta\Phi &= \left[\frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} - \Phi_1(\Pi, T)\right] \delta M_1 \\ &= [F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T)]\, \delta M_1. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Si l'on a

$$F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) = 0, \tag{3}$$

il y a équilibre entre la vapeur et la dissolution.

Si l'on a

$$F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) < 0, \tag{4}$$

la vapeur se condense; le dissolvant ne peut se vaporiser.

Si l'on a

$$F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) > 0, \tag{5}$$

le dissolvant se vaporise; la vapeur ne peut se condenser.

Étudions comment la fonction

$$f_1(s, \Pi, T) = F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) \tag{6}$$

varie avec la pression Π. Nous aurons

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

Nous aurons d'ailleurs

$$\frac{\partial \Phi_1(\Pi, T)}{\partial \Pi} = V_1(\Pi, T),$$

$V_1(\Pi, T)$ étant le volume spécifique de la vapeur du dissolvant, sous la pression Π, à la température T, et aussi [Chap. III, égalité (8)]

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \sigma(s, \Pi, T) - s(1+s)\frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s},$$

$\sigma(s, \Pi, T)$ étant le volume spécifique de la dissolution de concentration s, sous la pression Π, à la température T.

Nous avons donc

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} = \sigma(s, \Pi, T) - s(1+s)\frac{\partial \sigma(s, \Pi, T)}{\partial s} - V_1(\Pi, T). \tag{7}$$

Dans les conditions ordinaires, le volume spécifique $V_1(\Pi, T)$ de la vapeur du dissolvant est extrêmement grand par rapport au

volume spécifique $\sigma(s, \Pi, T)$ de la dissolution; on a donc

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} < 0.$$

La fonction $f_1(s, \Pi, T)$ décroissant sans cesse lorsqu'on fait croître Π, si l'on se donne les valeurs de s et de T, on ne pourra trouver plus d'une valeur de Π qui la rende égale à zéro. L'égalité (3) définit donc Π en fonction uniforme de s et de T

$$\Pi = p(s, T). \tag{8}$$

En outre, si Π est supérieur à $p(s, T)$, l'inégalité (4) est vérifiée et la vapeur se condense; si, au contraire, Π est inférieur à $p(s, T)$, l'inégalité (5) est vérifiée et le dissolvant se vaporise; $p(s, T)$ est, à la température T, la *tension de vapeur saturée* d'une dissolution de concentration s.

La définition de $p(s, T)$ par l'équation (3) nous montre que l'on a *identiquement*

$$F_1[s, p(s, T), T] - \Phi_1[p(s, T), T] = 0. \tag{9}$$

Cette identité, différentiée par rapport à s, donne

$$\left[\frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial p}\right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} + \frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial s} = 0,$$

ou bien, en vertu des égalités (6) et (7),

$$\left\{\begin{aligned} &\left[V(p, T) - \sigma(s, p, T) + s(1+s)\frac{\partial \sigma(s, p, T)}{\partial s}\right] \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\ &\quad = \frac{\partial F_1(s, p, T)}{\partial s}. \end{aligned}\right. \tag{10}$$

Au premier membre, la quantité entre [ ] est positive dans les conditions ordinaires; le second membre est négatif [Chap. I, inégalités (11)]; on a donc

$$\frac{\partial p(s, T)}{\partial s} < 0.$$

A une température donnée, la tension de vapeur du dissolvant dans une dissolution de nature donnée est d'autant plus faible que la concentration de la dissolution est plus élevée; en particulier, elle est toujours inférieure à la tension de vapeur du dissolvant pur.

Cette loi est depuis longtemps établie par l'expérience; pour la première fois, elle a été démontrée [1], en 1886, par une méthode équivalente à la précédente.

Différentions maintenant l'identité (9), non plus par rapport à s, mais par rapport à T; elle nous donnera

$$\left[\frac{\partial F_1(s,p,T)}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_1(p,T)}{\partial p}\right]\frac{\partial p(s,T)}{\partial T} + \frac{\partial F_1(s,p,T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p,T)}{\partial T} = 0,$$

ou, en vertu des égalités (6) et (7),

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial F_1(s,p,T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p,T)}{\partial T} \\ &= \left[V_1(p,T) - \sigma(s,p,T) + s(1+s)\frac{\partial \sigma(s,p,T)}{\partial s}\right]\frac{\partial p(s,T)}{\partial T}. \end{aligned}\right.$$

L'entropie d'un système formé par une dissolution et la vapeur du dissolvant, soumises toutes deux à une pression égale à la tension de vapeur saturée, est, en vertu de l'égalité (1),

$$S = -\frac{1}{E}\frac{\partial \Phi}{\partial \Pi} = -\frac{1}{E}\left[\frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, p, T)}{\partial T} + m_1\frac{\partial \Phi_1(p,T)}{\partial T}\right].$$

Si, sous la pression constante p, une masse δm_1 du dissolvant se vaporise, cette entropie croît de

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{1}{E}\left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1\,\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p,T)}{\partial T}\right]\delta m_1 \\ &= \frac{1}{E}\left[\frac{\partial F_1(s,p,T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p,T)}{\partial T}\right]\delta m_1. \end{aligned}$$

La modification considérée *absorbe* une quantité de chaleur $Q(s,T)\,\delta m_1$, $Q(s,T)$ étant la *chaleur de vaporisation* d'une dissolution de concentration s, à la température T. La modification étant réversible, on a

$$Q(s,T)\,\delta m_1 = T\,\delta S,$$

et, par conséquent,

$$(12)\qquad \frac{\partial F_1(s,p,T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p,T)}{\partial T} = \frac{E\,Q(s,T)}{T}.$$

---

[1] P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 37. Paris, 1886.

Les égalités (11) et (12) donnent l'égalité

$$(13)\quad Q(s,T) = \frac{T}{E}\left[V_1(p,T) - \sigma(s,p,T) + s(1+s)\frac{\partial\sigma(s,p,T)}{\partial s}\right]\frac{\partial p(s,T)}{\partial T}.$$

Cette égalité est l'analogue de l'égalité de Clapeyron et Clausius. Elle se trouve implicitement indiquée dans une foule d'écrits relatifs aux dissolutions. M. Ladislas Natanson [1] l'a donnée explicitement.

L'égalité (10) a une importance capitale.

On a vu, dans les Chapitres précédents, et l'on verra dans les suivants, que toutes les propriétés d'un mélange de deux substances découlent des propriétés des deux fonctions

$$F_1(s,\Pi,T),$$
$$F_2(s,\Pi,T),$$

ces deux fonctions étant liées par la relation

$$\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s} + s\frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial s} = 0.$$

Nous avons souvent démontré que l'on avait

$$\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial \Pi} = \sigma(s,\Pi,T) - s(1+s)\frac{\partial\sigma(i,\Pi,T)}{\partial s},$$
$$\frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial \Pi} = \sigma(s,\Pi,T) + (1+s)\frac{\partial\sigma(s,\Pi,T)}{\partial s},$$

$\sigma(s,\Pi,T)$ étant le volume spécifique de la dissolution. Dans les conditions ordinaires, le volume spécifique de la dissolution est très petit. *Si nous supposons négligeable le volume spécifique de la dissolution,* les égalités précédentes deviendront

$$\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial \Pi} = 0,$$
$$\frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial \Pi} = 0.$$

---

[1] LADISLAS NATANSON, *Studya nad teorya roztworow* (*Études sur la théorie des dissolutions*) (*Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie*, octobre 1892). — *Studien zur Theorie der Lösungen* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. X, p. 748; 1892).

Ces égalités nous apprennent que, moyennant l'hypothèse faite, les deux fonctions F_1 et F_2 sont des fonctions des seules variables s et T, liées par la relation

$$\frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} + s\frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} = 0. \tag{14}$$

D'autre part, moyennant la même hypothèse, l'égalité (10) devient

$$V_1(p, T)\frac{\partial p(s, T)}{\partial s} = \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s}, \tag{I}$$

égalité qui peut encore s'écrire, en vertu de la relation (14),

$$-\frac{1}{s}V_1(p, T)\frac{\partial p(s, T)}{\partial s} = \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s}. \tag{II}$$

Ainsi, *si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution et si l'on connaît :*

1° *La manière dont la tension de vapeur du dissolvant dépend de la température et de la concentration de la dissolution;*

2° *La loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant,*

on connaît, par les égalités (I) *et* (II), *les deux fonctions* $\frac{\partial F_1}{\partial s}$ *et* $\frac{\partial F_2}{\partial s}$.

Les égalités (I) et (II) prennent une forme encore plus précise, si l'on admet que l'on puisse appliquer à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Ces lois, en effet, permettent d'écrire [Chap. I, égalité (32)]

$$p\,V_1(p, T) = \frac{4\Sigma}{\alpha_1\varpi_1}RT, \tag{15}$$

R étant une constante qui a la même valeur pour tous les gaz parfaits,

Σ étant le volume spécifique de l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression,

α_1 étant l'atomicité de la vapeur du dissolvant (celle de l'hydrogène étant 2),

ϖ_1 étant le poids moléculaire du dissolvant.

Moyennant cette égalité (15), les égalités (I) et (II) deviennent

$$\text{(III)} \qquad \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T),$$

$$\text{(IV)} \qquad \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} = -\frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T}{s} \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T).$$

Si donc on admet :

1° *Que le volume spécifique de la dissolution est négligeable;*

2° *Que la vapeur du dissolvant suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac,*

la détermination des deux fonctions $\frac{\partial F_1}{\partial s}$, $\frac{\partial F_2}{\partial s}$ *est ramenée à l'étude des lois de la vaporisation de la dissolution.*

Ces quelques remarques expliquent comment les lois de la vaporisation d'une dissolution permettent de prévoir *a priori* une foule de propriétés de la dissolution, résultat qui dut sembler étrangement paradoxal lorsque G. Kirchhoff l'énonça, pour la première fois, dans un Mémoire célèbre (¹).

L'équation (I) a été, croyons-nous, donnée explicitement pour la première fois dans notre Ouvrage sur le *Potentiel thermodynamique* [p. 40, égalité (37)].

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution, l'égalité (13), qui donne la chaleur de vaporisation de la dissolution, devient

$$\text{(16)} \qquad Q(s, T) = \frac{T}{E} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial T}.$$

Si, en outre, on applique à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, exprimées par l'égalité (15), l'égalité

(¹) G. Kirchhoff, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 177; 1858. — *Kirchhoff's gesammelte Abhandlungen*, p. 454).

(16) devient

$$(17)\qquad Q(s, T) = \frac{4\Sigma}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{R}{E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log p(s, T).$$

Cette dernière formule nous sera utile au prochain Chapitre.

§ II. — Loi de Von Babo et loi de Wüllner.

Nous avons convenu [Chap. II, § V] de nommer *dissolutions qui suivent la loi de Von Babo* les dissolutions pour lesquelles la chaleur de dilution est identiquement nulle. La chaleur de dilution $\lambda(s, \Pi, T)$ est donnée par l'égalité [Chap. I, égalité (25)]

$$E\lambda(s, \Pi, T) = \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds,$$

en sorte que la loi de Von Babo s'exprime par l'égalité

$$(18)\qquad T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0.$$

Si nous regardons comme négligeable le volume spécifique de la dissolution, la fonction F_1 pourra être regardée comme une fonction des seules variables s et T, et l'égalité précédente pourra s'écrire

$$(19)\qquad T \frac{\partial^2 F_1(s, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = 0.$$

Si, en outre, nous supposons que la vapeur du dissolvant suive sensiblement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, nous pourrons faire usage de l'égalité (III), et l'égalité (19) deviendra

$$\frac{\partial^2}{\partial T \partial s} \log p(s, T) = 0,$$

Cette égalité, intégrée une première fois, donnera

$$(20)\qquad \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T) = -f(s),$$

$f(s)$ étant une quantité positive.

L'égalité (III) deviendra donc

$$\frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = -\frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T f(s).$$

Nous avons admis [Chap. I, § IV] que $\frac{\partial F_1}{\partial s}$ tendait vers une limite finie, lorsque s tend vers zéro; dès lors, nous pourrons poser

$$g(s) = \int_0^s f(s)\,ds,$$

$g(s)$ étant positif et tendant vers zéro en même temps que s. Désignons par

$$\mathfrak{P}(T) = p(0, T),$$

la tension de vapeur du dissolvant pur à la température T, et l'égalité (20), intégrée, nous donnera

$$\frac{p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)} = e^{-g(s)}. \tag{22}$$

De là le théorème suivant :

Imaginons une dissolution soumise à la loi que nous avons nommée loi de Von Babo; supposons que nous puissions négliger le volume spécifique de la dissolution, et que nous puissions appliquer à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac; le rapport de la tension de la vapeur que la dissolution émet à une certaine température à la tension de vapeur saturée du dissolvant pur à la même température, dépend de la concentration de la dissolution, mais point de la température.

Réciproquement, si cette dernière loi est vérifiée pour une dissolution et si l'on admet les deux approximations indiquées, la chaleur de dilution de la dissolution est identiquement nulle.

La loi énoncée s'exprimera en effet par l'égalité

$$\frac{p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)} = \theta(s),$$

qui peut s'écrire

$$\log p(s, T) - \log \mathfrak{P}(T) = \log \theta(s)$$

et donne

$$\frac{\partial^2}{\partial s\, \partial T} \log p(s, T) = 0.$$

Les approximations admises permettant de faire usage de l'égalité (III), l'égalité précédente redonne l'égalité (19), qui exprime que la chaleur de dilution de la dissolution est identiquement nulle.

La loi qui exprime l'invariabilité du rapport $\frac{p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)}$ lorsque la température varie, la concentration de la dissolution demeurant constante, est celle qui a été énoncée en 1857 par Von Babo [1]. C'est Kirchhoff [2] qui a démontré que, moyennant les conditions indiquées, cette loi était équivalente à cette autre : la chaleur de dilution de la dissolution est négligeable. Nous avons vu [Chap. II, § V] que cette dernière loi était aussi équivalente à la proposition de M. Van't Hoff : la pression osmotique d'une dissolution de concentration donnée est proportionnelle à la température absolue.

La loi que nous venons d'énoncer n'a pas été vérifiée seulement par M. Von Babo. Raoult [3], en étudiant les tensions de vapeur saturée des dissolutions de quinze substances différentes dans l'éther, l'a trouvée *rigoureusement* exacte. M. C. Dieterici [4], en déterminant indirectement, à 0°, les valeurs de $\frac{p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)}$ pour un certain nombre de dissolutions de sels dans l'eau, et en les comparant aux valeurs du même rapport déterminé à la température de 10° par M. Tammann [5], a trouvé que ces valeurs étaient très peu différentes. Toutefois, M. Wüllner [6] ne considère pas cette loi comme générale; il est vraisemblable qu'elle représente seule-

---

(1) Von Babo, *Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft für Beförderung der Wissenschaften zu Friburg in Brisgau.* Janvier 1857, p. 282.

(2) G. Kirchhoff, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 177; 1858. — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 479).

(3) Raoult, *Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther* (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 1125; 1886).

(4) Dieterici, *Calorimetrische Untersuchungen* (*Wiedemann's Annalen*, t. XLII, p. 513; 1891).

(5) Tammann, *Ueber die Dampftensionen von Salzlösungen* (*Wiedemann's Annalen*, t. XXIV, p. 523; 1885).

(6) Wuellner, *Versuche über die Spannkraft der Wasserdampfes aus wässerigen Salzlösungen* (*Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 529, 1858; t. CX, p. 564; 1860).

ment une première approximation, voisine de le vérité, du moins dans un assez grand nombre de cas, pour des solutions moyennement concentrées; c'est ainsi que les tensions de la vapeur d'eau émise par les mélanges d'acide sulfurique et d'eau sont loin, d'après les mesures de Regnault [1], de vérifier cette loi.

Considérons une dissolution infiniment diluée de concentration s; pour une telle dissolution, nous aurons [Chap. I, égalités (21) et (24)]

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = \varphi(T),$$

$\varphi(T)$ étant une fonction essentiellement négative.

L'égalité (III) devient alors

$$\frac{\alpha_1 \varpi_1}{4 \Sigma R} \frac{\varphi(T)}{T} \mathfrak{P}(T) = \frac{\partial}{\partial s} p(s, T),$$

ou encore

$$\mathfrak{P}(T) - p(s, T) = - s \mathfrak{P}(T) \frac{\alpha_1 \varpi_1}{4 \Sigma R} \frac{\varphi(T)}{T}. \tag{23}$$

Pour une dissolution infiniment diluée, l'abaissement de la tension de vapeur à une température donnée est proportionnel à la concentration de la dissolution.

Cette loi est évidemment applicable, à titre de première approximation, à une dissolution très peu concentrée, ainsi que l'a énoncé M. Wüllner [2]. Mais, lorsque la concentration de la dissolution devient notable, elle s'écarte très sensiblement de la vérité, comme l'a démontré M. Raoult [3].

M. Wüllner, admettant qu'à une température donnée l'abaissement de la tension de vapeur était sensiblement proportionnel à la concentration, a proposé de représenter cet abaissement par

---

(1) Regnault, *Étude sur l'Hygrométrie* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 173; 1845).

(2) Wuellner, *Versuche über die Spannkraft des Wasserdampfes auss wässerigen Salzlösungen* (*Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 529, 1858; t. CX, p. 564, 1860.

(3) Raoult, *Influence du degré de concentration sur la tension de vapeur des dissolutions faites dans l'éther* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 976; 1887).

la formule suivante :

$$\frac{p(s, T) - \mathfrak{P}(T)}{\mathfrak{P}(T)} = -s\left[K + K'\mathfrak{P}(T) + K''\overline{\mathfrak{P}(T)}^2\right],$$

K étant une constante positive, K′ et K″ deux constantes positives ou négatives. Si l'on a

$$K' = 0, \qquad K'' = 0,$$

la dissolution suivra à la fois la loi de Wüllner et la loi de Von Babo.

§ III. — Abaissement de la tension de vapeur et poids moléculaire.

Considérons une dissolution formée par un dissolvant 1 et un corps dissous 2. La vapeur du dissolvant sera en équilibre avec la dissolution sous pression Π, à la température T, si l'on a

$$F_1(s, \Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) = 0. \tag{3}$$

Considérons ensuite une autre dissolution formée par le même dissolvant 1 et par un corps dissous différent 2′. La condition d'équilibre entre la vapeur du dissolvant et la dissolution sera

$$F'_1(s', \Pi, T) = \Phi_1(\Pi, T) = 0. \tag{3 bis}$$

Les égalités (3) et (3 *bis*) montrent que la condition nécessaire et suffisante pour que les deux dissolutions aient, à la même température, la même tension de vapeur saturée, s'exprime par l'égalité

$$F_1(s, \Pi, T) = F'_1(s', \Pi, T). \tag{25}$$

Supposons que les deux corps dissous 2 et 2′ appartiennent à une même série par rapport au dissolvant 1. Pour que l'égalité (25) ait lieu (Chap. I, § II), il sera nécessaire et suffisant que l'on ait

$$\frac{s}{\varpi_2} = \frac{s'}{\varpi'_2},$$

ϖ_2 et ϖ'_2 étant les poids moléculaires des corps 2 et 2′. Nous pouvons donc énoncer la loi suivante :

Avec un même dissolvant et divers corps dissous appartenant à une même série, on forme diverses dissolutions ; à une même

température, ces dissolutions auront toutes la même tension de vapeur saturée si les concentrations de ces dissolutions sont proportionnelles aux poids moléculaires des corps dissous.

Considérons maintenant deux dissolvants 1 et 1′, appartenant à la même série par rapport au corps dissous 2. Nous aurons [Chap. I, égalités (38)]

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} = \frac{\partial F'_1(s', \Pi, T)}{\partial s'}, \tag{26}$$

pourvu que [Chap. I, égalité (39)]

$$\varpi_1 s = \varpi'_1 s', \tag{27}$$

ϖ_1 et ϖ'_1 étant les poids moléculaires des deux dissolvants.

Supposons :

1° Que l'on néglige les volumes spécifiques des dissolutions;

2° Que l'on applique aux vapeurs des dissolvants les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Nous pourrons faire usage de l'égalité (8) qui nous donnera

$$\frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T),$$

$$\frac{\partial F'_1(s', T)}{\partial s'} = \frac{4\Sigma R}{\alpha'_1 \varpi'_1} T \frac{\partial}{\partial s'} \log p'(s', T).$$

Ces égalités, comparées aux égalités (26) et (27), donnent

$$\frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T) = \frac{1}{\alpha'_1 \varpi'_1} \frac{\partial}{\partial s'} \log p'(s', T), \tag{28}$$

sous la condition exprimée par l'égalité (27).

Pour des dissolutions très diluées, cette égalité (28) permet d'écrire

$$\frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{1}{s} \frac{\mathfrak{P}(T) - p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)} = \frac{1}{\alpha'_1 \varpi'_1} \frac{1}{s'} \frac{\mathfrak{P}'(T) - p'(s', T)}{\mathfrak{P}'(T)}.$$

Si nous tenons compte de l'égalité (27) et si de plus nous supposons que les vapeurs des deux dissolvants aient la même atomicité,

$$\alpha_1 = \alpha'_1,$$

nous pourrons écrire cette égalité sous la forme suivante :

$$\frac{\mathfrak{P}(T) - p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)} = \frac{\mathfrak{P}'(T) - p'(s', T)}{\mathfrak{P}'(T)}.$$

L'exactitude de cette égalité (29) est subordonnée à la condition (27).

Dissolvons un même corps dans divers dissolvants appartenant à une même série et formons ainsi des dissolutions dont les concentrations soient en raison inverse des poids moléculaires des dissolvants. L'abaissement subi par la tension de vapeur du dissolvant sera à la tension de vapeur du dissolvant pur dans un rapport qui aura la même valeur pour toutes ces dissolutions.

Les deux lois que nous venons d'énoncer s'accordent avec les observations de M. Raoult [1].

Considérons une dissolution qui vérifie la loi de Van't Hoff, dissolution qui doit être infiniment diluée. Pour une telle dissolution, nous aurons [Chap. I, égalités (21) et (34)]

$$\frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = -\frac{2\Sigma}{\varpi_2} R i T,$$

ϖ_2 étant le poids moléculaire du dissolvant.

Acceptons les approximations qui permettent de faire usage de l'égalité (III); l'égalité précédente deviendra, en supposant diatomique la vapeur du dissolvant ($\alpha_1 = 2$),

$$\frac{\partial}{\partial s} \log p(s, T) = -\frac{\varpi_1}{\varpi_2} i,$$

ou bien, puisqu'il s'agit d'une dissolution infiniment diluée,

$$\frac{\mathfrak{P}(T) - p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)} = \frac{\varpi_1}{\varpi_2} i s. \tag{30}$$

---

[1] RAOULT, *Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther* (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 1125; 1886). — *Influence du degré de concentration sur la tension de vapeur des dissolutions faites dans l'éther* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 976; 1887). — *Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 1430; 1887).

Cette formule (30) entraîne, pour les dissolutions auxquelles elle s'applique :

1° L'exactitude de la loi de Von Babo;

2° L'exactitude de la loi de Wüllner;

3° L'exactitude de la loi relative à l'abaissement de la tension de vapeur d'un dissolvant lorsqu'on y dissout divers corps d'une même série;

4° L'exactitude de la loi relative à l'abaissement de la tension de vapeur de divers dissolvants d'une même série lorsqu'on y dissout un même corps. Cette formule est due à M. Van't Hoff [1] et à M. Raoult [2].

Cette formule prête à une vérification expérimentale intéressante; elle permet en effet, de l'étude des vapeurs émises par une dissolution, de déduire la valeur du coefficient i pour cette dissolution, valeur qui doit être égale à celle que l'on peut déterminer soit au moyen de l'abaissement du point de congélation, soit au moyen de la pression osmotique. M. Van't Hoff [3] a déjà donné des tableaux qui permettent de comparer les valeurs de i déterminées par diverses méthodes; M. Dieterici [4], ayant repris récemment la détermination des tensions de vapeur de quelques dissolutions salines, en a déduit des valeurs de i que l'on peut comparer, dans le Tableau suivant, aux valeurs de i déduites de l'observation des points de congélation.

	i (congélation).	i (vaporisation).
NaCl	1,90	1,92
KCl	1,82	1,78
KBr	1,90	1,74
KI	1,90	1,82
LiCl	1,99	1,92
$NaAzO^3$	1,82	1,65

(1) VAN'T HOFF, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* (*Köngl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*. Bandet XXI, n° 17, 1886).

(2) RAOULT, *Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 1430; 1887).

(3) VAN'T HOFF, *loc. cit.*

(4) DIETERICI, *Calorimetrische Untersuchungen* (*Wiedemann's Annalen*, t. XLII, p. 513; 1891).

§ IV. — Abaissement de la tension de vapeur et abaissement du point de congélation.

Cette comparaison entre la valeur de i donnée par l'abaissement que subit la tension de vapeur du dissolvant, lorsqu'on fait croître la concentration de la dissolution, et l'abaissement que le point de congélation éprouve dans les mêmes circonstances, nous conduit à approfondir la relation qui existe entre ces deux phénomènes.

Si nous considérons une dissolution de concentration s infiniment petite, et si nous désignons par T_0 le point de congélation du dissolvant pur, le point de congélation T de la dissolution sera donné par l'égalité [Chap. III, égalité (19)]

$$T - T_0 = \frac{T_0}{E} \frac{\varphi(T_0)}{\mathcal{L}_1(T_0)} s, \tag{31}$$

$L_1(T_0)$ étant la chaleur de fusion du dissolvant pur à la température T_0.

D'autre part, à la température T_0, la dissolution de concentration s a une tension de vapeur saturée donnée par l'égalité

$$\mathfrak{P}(T_0) - p(s, T_0) = -\mathfrak{P}(T_0) \frac{\alpha_1 \varpi_1}{4 \Sigma R} \frac{\varphi(T_0)}{T_0}. \tag{23}$$

La comparaison de ces deux égalités donne

$$\frac{\mathfrak{P}(T_0) - p(s, T_0)}{T_0 - T} = \frac{E \alpha_1 \varpi_1}{4 \Sigma R} \frac{\mathfrak{P}(T_0) \mathcal{L}_1(T_0)}{T_0^2}. \tag{32}$$

Entre l'abaissement de la tension de vapeur saturée et l'abaissement du point de congélation, il existe, pour les solutions infiniment diluées, un rapport, indépendant de la concentration, dont la valeur peut être déduite des propriétés du dissolvant pur.

La loi précédente est restreinte par certaines hypothèses.

En premier lieu, elle ne s'applique qu'aux solutions infiniment diluées; en second lieu, elle suppose que l'on néglige le volume spécifique de la dissolution et que l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

On peut, avec M. Kolacek [1], énoncer la loi suivante, qui ne comporte aucune approximation :

A la température de congélation d'une dissolution, la tension de vapeur saturée de la dissolution est égale à la tension de vapeur du dissolvant congelé.

La démonstration de cette proposition [2] se déduit immédiatement des principes posés par M. Gibbs.

A la température T, la tension de vapeur saturée p d'une dissolution de concentration s est déterminée par l'égalité

$$F_1(s, p, T) - \Phi_1(p, T) = 0. \tag{3}$$

D'autre part, si T est le point de congélation d'une dissolution de concentration s, soumise à la pression p, on a [Chap. III, égalité (4)]

$$F_1(s, p, T) - X_1(p, T) = 0.$$

De ces deux égalités, on déduit

$$\Phi_1(p, T) - X_1(p, T) = 0,$$

égalité qui exprime, comme l'on sait, que la pression p est, à la température T, la tension de vapeur saturée du dissolvant congelé.

Le théorème énoncé est ainsi démontré.

§ V. — Tension de vapeur d'une dissolution et phénomènes osmotiques.

Un premier sel 2, dissous dans un dissolvant 1, donne une dissolution de concentration s; $F_1(s, \Pi, T)$ est la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant au sein de cette dissolution; un second sel 2', dans le même dissolvant, donne une dissolution de

---

(1) KOLACEK, *Ueber die Beziehung des Gefrierpunktes von Salzlösungen zu deren Spannkraftsgesetze* (*Wiedemann's Annalen*, t. XV, p. 38; 1882). — ROBERT VON HELMHOLTZ, *Die Aenderungen des Gefrierpunktes berechnet aus der Dampfspannung des Eises* (*Wiedemann's Annalen*, t. XXX, p. 401; 1887).

(2) P. DUHEM, *Remarque sur un Mémoire de M. R. von Helmholtz* (*Journal de Physique*, t. VII, p. 122; 1888).

concentration s'; $F'_1(s', \Pi, T)$ est la fonction potentielle thermodynamique du dissolvant au sein de cette dissolution.

Ces deux dissolutions sont isotoniques sous la pression Π, à la température T, en sorte que l'on a

$$F_1(s, \Pi, T) = F'_1(s', \Pi, T).$$

Soient p et p' les tensions des vapeurs émises par les deux dissolutions à la température T; ces tensions sont définies par les égalités

$$\begin{aligned} F_1(s, p, T) &= \Phi_1(p, T), \\ F'_1(s', p', T) &= \Phi_1(p', T). \end{aligned}$$

Ces égalités, jointes à l'égalité précédente, permettent d'écrire

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi_1(p', T) - \Phi_1(p, T) = F'_1(s', p', T) - F'_1(s', \Pi, T) \\ - [F_1(s, p, T) - F_1(s, \Pi, T)]. \end{aligned} \right.$$

Mais nous avons

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(\varpi, T)}{\partial \varpi} &= V_1(\varpi, T), \\ \frac{\partial F_1(s, \varpi, T)}{\partial \varpi} &= \sigma(s, \varpi, T) - (1+s)\frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s}, \\ \frac{\partial F'_1(s', \varpi, T)}{\partial \varpi} &= \sigma'(s', \varpi, T) - s'(1+s')\frac{\partial \sigma'(s', \varpi, T)}{\partial s'}, \end{aligned}$$

$\sigma(s, \varpi, T)$, $\sigma'(s', \varpi, T)$ étant les volumes spécifiques des deux dissolutions. L'égalité (33) peut donc s'écrire

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_p^{p'} V_1(\varpi, T)\, d\varpi = \int_\Pi^{p'} \left[\sigma'(s', \Pi, T) - s'(1+s')\frac{\partial \sigma'(s', \varpi, T)}{\partial s'}\right] d\varpi \\ - \int_\Pi^{p} \left[\sigma(s, \varpi, T) - s(1+s)\frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s}\right] d\varpi. \end{aligned} \right.$$

Les deux volumes spécifiques $\sigma(s, \varpi, T)$, $\sigma'(s', \varpi, T)$ sont, dans les conditions ordinaires, négligeables en comparaison du volume spécifique $V_1(p, T)$. Si donc ni l'une ni l'autre des deux différences $(p' - \Pi)$, $(p - \Pi)$ n'est extrêmement grande, la différence $(p' - p)$ sera extrêmement petite, ce qui permet d'énoncer le théorème suivant :

Prenons deux dissolutions faites au sein d'un même dissol-

vant et isotoniques à une certaine température; si la pression sous laquelle a lieu l'isotonie n'est pas extrêmement différente des tensions de vapeur des deux dissolutions à la température de l'expérience, ces deux tensions de vapeur sont très peu différentes.

L'égalité (33) nous montre que, si l'on a

$$p = \Pi,$$

on a aussi

$$p' = \Pi,$$

et partant

$$p = p'.$$

Si la pression sous laquelle l'isotonie a lieu est précisément égale à la tension de vapeur de l'une des solutions, les deux solutions ont, à la température considérée, la même tension de vapeur.

Ces relations entre les propriétés des vapeurs émises par un dissolvant et les phénomènes osmotiques nous amènent à vérifier une propriété de la *hauteur osmotique,* propriété sur laquelle MM. Gouy et Chaperon [1] ont attiré l'attention.

Imaginons un osmomètre plongeant dans une cuve (*fig.* 4). La cuve est remplie d'eau pure affleurant au niveau Z'; l'osmomètre est rempli d'une dissolution affleurant au niveau Z. La pression en un point de la surface libre du liquide dans l'osmomètre a la valeur Π; la pression en un point de la surface libre du liquide dans la cuve a la valeur Π'. La concentration au sommet de l'osmomètre a la valeur S.

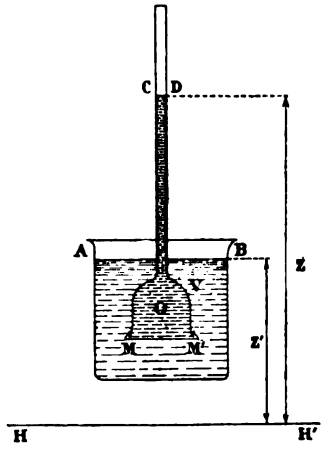
Supposons que la pression Π' soit précisément la tension de vapeur de l'eau pure à la température T : $\Pi' = \Phi(T)$; que la pression Π soit la pression qui règne, en vertu des lois de l'Hydrostatique, au niveau Z dans une colonne de vapeur dont la pression au niveau Z' est $\Phi(T)$; un raisonnement très simple, fondé sur l'impossibilité du mouvement perpétuel, montre que *la pression* Π

---

[1] GOUY et CHAPERON, *L'équilibre osmotique et la concentration des dissolutions par la pesanteur* (*Comptes rendus*, t. CV, p. 117; 1887); *Sur l'équilibre osmotique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIII, p. 120; 1888).

doit être précisément égale à la tension de vapeur saturée $p(S, T)$ *d'une dissolution de concentration* S.

Fig. 4.



Il s'agit de prouver que cette prévision est conforme aux formules relatives à la hauteur osmotique que nous avons données dans un précédent Mémoire [1].

Dire que Π' est la tension de vapeur saturée de l'eau pure à la température T, c'est dire que l'on a

$$(a) \qquad \Psi'_1(\Pi', T) = \Phi_1(\Pi', T).$$

Les lois de l'Hydrostatique montrent qu'au sein d'une colonne de vapeur on a

$$d\varpi = -\frac{g}{V_1(\varpi, T)}\,dz.$$

Si donc Π est la pression, au niveau Z, d'une colonne de vapeur dont Π' est la pression au niveau Z', nous aurons

$$(b) \qquad g(Z - Z') = \int_{\Pi}^{\Pi'} V_1(\varpi, T)\,d\varpi.$$

En vertu de la relation bien connue

$$\frac{\partial \Phi_1(\varpi, T)}{\partial \varpi} = V_1(\varpi, T),$$

---

[1] P. Duhem, *L'équilibre et le mouvement des fluides mélangés*, Chap.

l'égalité (6) donne l'égalité

$$g(Z - Z') + \Phi_1(\Pi, T) - \Phi_1(\Pi', T) = 0,$$

qui, jointe à l'égalité (a), donne

$$(c) \qquad g(Z - Z') + \Phi_1(\Pi, T) - \Psi'_1(\Pi', T) = 0.$$

Mais la théorie des phénomènes osmotiques nous a donné [*loc. cit.*, égalité (34)]

$$(d) \qquad g(Z - Z') + F_1(S, \Pi, T) - \Psi'_1(\Pi', T) = 0.$$

Des égalités (c) et (d) nous déduisons l'égalité

$$F_1(S, \Pi, T) = \Phi_1(\Pi, T),$$

qui signifie précisément que la pression Π est la tension de vapeur saturée $p(S, T)$ de la dissolution de concentration S, à la température T.

Le théorème énoncé est ainsi démontré.

CHAPITRE V.

CHALEUR DE DILUTION ET CHALEUR DE DISSOLUTION.

§ I. — Chaleur de dilution.

Nous avons vu [Chap. II, égalité (25)] que la chaleur de dilution d'une dissolution $\lambda(s, \Pi, T)$ était donnée par l'égalité

$$(1) \qquad E\lambda(s, \Pi, T) = \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s\, \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds.$$

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution devant le volume spécifique V_1 de la vapeur du dissolvant, et si l'on désigne par $p(s, T)$ la tension de vapeur saturée de la dissolution de concentration s, à la température T, on a [Chap. IV, égalité (1)]

$$(2) \qquad \frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s},$$

la fonction $F_1(s, T)$ étant d'ailleurs, à ce degré d'approximation, indépendante de la pression Π.

De l'égalité (2), on déduit

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_1(s, T)}{\partial s\,\partial T} &= \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p}\frac{\partial p(s, T)}{\partial T}\frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\ &\quad + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T}\frac{\partial p(s, T)}{\partial s} + V_1(p, T)\frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s\,\partial T}. \end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (2) et (3), l'égalité (1) devient

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} E\lambda(s, T) = \int_0^s \Bigg\{ &\left[T\frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s\,\partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\right] V_1(p, T) \\ &+ \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p}\frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T}\right] T\frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\Bigg\} ds. \end{aligned}\right.$$

Ainsi, *à la seule condition de négliger le volume spécifique du dissolvant liquide ou de la dissolution devant le volume spécifique de la vapeur du dissolvant, on peut calculer* a priori *la chaleur de dilution si l'on connaît :*

1° *La relation qui existe entre la température, la concentration de la dissolution et la tension de vapeur saturée de cette dissolution;*

2° *La loi de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.*

Supposons, en particulier, que l'on puisse appliquer à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Nous aurons

$$(5)\qquad p\,V_1(p, T) = \frac{4\,\Sigma R}{\alpha\varpi_1}T,$$

Σ étant le volume spécifique de l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression, α l'atomicité de la vapeur du dissolvant et ϖ_1 son poids moléculaire. Cette égalité donne

$$V_1(p, T) - T\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} = 0,$$

$$V_1(p, T) + p\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} = 0,$$

ce qui permet d'écrire l'égalité (4),

$$E\lambda(s, T) = T\int_0^s V_1(p, T)\left[\frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s\,\partial T} - \frac{1}{p}\frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\frac{\partial p(s, T)}{\partial T}\right]ds,$$

ou encore, en vertu de l'égalité (6),

$$\begin{aligned}\lambda(s, T) &= \frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi_1 E}T^2\int_0^s\left[\frac{1}{p}\frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s\,\partial T} - \frac{1}{p^2}\frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\frac{\partial p(s, T)}{\partial T}\right]ds\\ &= \frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi_1 E}T^2\int_0^s\frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s\,\partial T}ds\\ &= \frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi_1 E}T^2\frac{\partial}{\partial T}\int_0^s\frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s}ds.\end{aligned}$$

Une dissolution de concentration nulle n'est autre chose que le dissolvant pur; on a donc, pour garder les notations employées au paragraphe précédent,

$$p(0, T) = \mathfrak{P}(T),$$

et l'égalité précédente devient

$$(6)\qquad \lambda(s, T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi_1 E}T^2\frac{\partial}{\partial T}\log\left[\frac{p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)}\right].$$

Cette formule (6) est due à G. Kirchhoff, qui l'a obtenue, en 1858 (1), par une méthode toute différente. Nous avons donné, en 1886 (2), la démonstration précédente de la formule de G. Kirchhoff, et la formule (4), qui est plus générale que celle de G. Kirchhoff.

Pour que la chaleur de dilution soit identiquement nulle, il faut et il suffit, d'après l'égalité (6), que le rapport $\frac{p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)}$ ait, pour chaque valeur de la concentration, une valeur indépendante de la température. Nous retrouvons ainsi cette conclusion, déjà obtenue par une autre voie : les tensions de vapeur des dissolu-

(1) G. Kirchhoff, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 177; 1858).

(2) P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique*, première Partie, Chap. III. Paris, 1886.

tions dont la chaleur de dilution est identiquement nulle suivant la loi de Von Babo.

G. Kirchhoff [1] a cherché à vérifier la relation (6) en empruntant à Regnault la détermination de la tension de vapeur saturée des divers mélanges d'acide sulfurique et d'eau, et à Favre et Silbermann, Abria et M. Thomsen la détermination de la chaleur de dilution de l'acide sulfurique hydraté. La concordance, très peu satisfaisante lorsque la tension de la vapeur d'eau émise par le mélange est faible, devient meilleure lorsque cette tension est notable.

§ II. — Autre démonstration de la formule de G. Kirchhoff.

Nous savons que la quantité de chaleur dQ, dégagée dans un phénomène réversible ou non réversible, mais accompli à température constante et sous pression constante, est donnée par la formule

$$(7) \qquad E\,dQ = \delta\left(T\frac{\partial\Phi}{\partial T} - \Phi\right),$$

Φ étant le potentiel thermodynamique sous pression constante du système considéré.

Considérons un système formé :

1° D'une certaine masse m_1 de dissolvant à l'état liquide;

2° D'une dissolution contenant une masse M_1 de dissolvant et une masse M_2 de corps dissous.

Le potentiel thermodynamique du système, sous une pression arbitraire Π, à la température T, est

$$\Phi = m_1\,\Psi'_1(\Pi, T) + \mathfrak{F}(M_1, M_2, \Pi, T).$$

En vertu de l'égalité (7), la chaleur de dilution $\lambda(s, \Pi, T)$ est donnée par l'égalité

$$(8) \qquad \left\{\begin{aligned} E\,\lambda(s, \Pi, T) = T&\left[\frac{\partial^2\mathfrak{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1\,\partial T} - \frac{\partial\Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T}\right] \\ &-\left[\frac{\partial\mathfrak{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} - \Psi'_1(\Pi, T)\right]. \end{aligned}\right.$$

---

[1] G. Kirchhoff, *Ueber die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. CIV, p. 612; 1858).

D'une manière analogue, on trouve que la chaleur de vaporisation, sous la tension de vapeur saturée $p(s, T)$, est donnée par l'égalité

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned} E\,Q(s, T) = T\left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1\,\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial T}\right] \\ - \left[\frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1} - \Phi_1(p, T)\right]. \end{aligned}\right.$$

Enfin la chaleur de vaporisation $\mathcal{Q}(T)$ du dissolvant pur, sous la tension de vapeur saturée $\mathcal{P}(T)$, est donnée par l'égalité

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} E\,\mathcal{Q}(T) = T\left[\frac{\partial \Psi'_1(\mathcal{P}, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1(\mathcal{P}, T)}{\partial T}\right] \\ - [\Psi'_1(\mathcal{P}, T) - \Phi_1(\mathcal{P}, T)]. \end{aligned}\right.$$

Nous avons, en général,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1\,\partial \varpi} &= \frac{\partial F_1(s, \varpi, T)}{\partial \varpi} \\ &= \sigma(s, \varpi, T) - s(1+s)\frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s} \end{aligned}$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial \varpi}\left[T\frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1\,\partial T} - \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1}\right] \\ &\quad = s(1+s)\left[\frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s} - T\frac{\partial^2 \sigma(s, \varpi, T)}{\partial s\,\partial T}\right] - \left[\sigma(s, \varpi, T) - T\frac{\partial \sigma(s, \varpi, T)}{\partial T}\right]. \end{aligned}$$

D'où cette première conséquence :

Si l'on néglige le volume spécifique $\sigma(s, \varpi, T)$ de la dissolution, la quantité

$$T\frac{\partial^2 \mathcal{F}(M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1\,\partial T} - \frac{\partial \mathcal{F}(M_1, M_2, \varpi, T)}{\partial M_1}$$

a une valeus indépendante de la pression ϖ.

Nous avons

$$\frac{\partial \Psi'_1(\varpi, T)}{\partial \varpi} = v_1(\varpi, T),$$

$v_1(\varpi, T)$ étant le volume spécifique du dissolvant pur, et, par conséquent,

$$\frac{\partial}{\partial \varpi}\left[T\frac{\partial \Psi'_1(\varpi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\varpi, T)\right] = T\frac{\partial v_1(\varpi, T)}{\partial T} - v_1(\varpi, T).$$

D'où cette deuxième conséquence :

Si l'on néglige le volume spécifique $v_1(\varpi, T)$ *du dissolvant pur, la quantité*

$$T\frac{\partial \Psi'_1(\varpi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\varpi, T)$$

a une valeur indépendante de la pression ϖ.

Nous avons également

$$\frac{\partial}{\partial \varpi}\left[T\frac{\partial \Phi_1(\varpi, T)}{\partial T} - \Phi_1(\varpi, T)\right] = T\frac{\partial V_1(\varpi, T)}{\partial T} - V_1(\varpi, T).$$

D'ailleurs, si nous appliquons à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, nous trouvons

$$T\frac{\partial V_1(\varpi, T)}{\partial T} - V_1(\varpi, T) = 0.$$

D'où cette troisième conséquence :

Si l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, la quantité

$$T\frac{\partial \Phi_1(\varpi, T)}{\partial T} - \Phi_1(\varpi, T)$$

a une valeur indépendante de la pression ϖ.

La première de ces conséquences nous permet d'écrire

$$\begin{aligned} &T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1\, \partial T} - \frac{\partial \mathfrak{F}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} \\ &= T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1\, \partial T} - \frac{\partial \mathfrak{F}(M_1, M_2, p, T)}{\partial M_1}. \end{aligned}$$

La deuxième nous permet d'écrire

$$T\frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\Pi, T) = T\frac{\partial \Psi'_1(\mathfrak{P}, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\mathfrak{P}, T).$$

La troisième nous permet d'écrire

$$T\frac{\partial \Phi_1(p, T)}{\partial T} - \Phi_1(p, T) = T\frac{\partial \Phi_1(\mathfrak{P}, T)}{\partial T} - \Phi_1(\mathfrak{P}, T).$$

Ces trois dernières égalités, jointes aux égalités (8), (9) et (10),

montrent que la chaleur de dilution a une valeur indépendante de la pression Π sous laquelle se fait la dilution, et que cette chaleur de dilution est donnée par la formule

$$\lambda(s, T) = Q(s, T) - \mathfrak{Q}(T). \tag{11}$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques du dissolvant liquide et de la dissolution, et si l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois relatives aux gaz parfaits, la chaleur de dilution d'une dissolution de composition donnée, à une température donnée, s'obtient en retranchant de la chaleur de vaporisation de cette dissolution, la chaleur de vaporisation du dissolvant pur à la même température.

Ce théorème est dû à M. J. Moutier [1]; il est très voisin d'un théorème analogue [2] dû à M. Hortsmann [3]. La démonstration précédente nous paraît éviter quelques objections que l'on pourrait adresser aux raisonnements de MM. Hortsmann et Moutier.

De l'égalité (11) on déduit aisément la formule de G. Kirchhoff.

En effet, en négligeant le volume spécifique de la dissolution, nous avons [Chap. IV, égalité (16)]

$$Q(s, T) = \frac{T}{E} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial T}.$$

De même, en négligeant le volume spécifique du dissolvant liquide, la formule de Clapeyron-Clausius donne

$$\mathfrak{Q}(T) = \frac{T}{E} V_1(\mathfrak{P}, T) \frac{d\mathfrak{P}(T)}{dT}.$$

De ces deux inégalités on déduit

$$\lambda(s, T) = \frac{T}{E}\left[V_1(p, T)\frac{dp(s, T)}{dT} - V_1(\mathfrak{P}, T)\frac{d\mathfrak{P}(T)}{dT}\right], \tag{12}$$

---

(1) J. Moutier, *Recherches sur les vapeurs émises à la même température par un même corps sous deux états différents* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. I, p. 343; 1874).

(2) *Voir* la Note A à la fin du Mémoire.

(3) Hortsmann, *Ueber den zweiten Haupsatz der mechanischen Wärmetheorie und dessen Anwendung auf einigen Zersetzungs Ercheinungen* (*Ber. der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*. Supplément VIII, p. 112; 1872).

ou bien, en faisant usage de l'égalité (5),

$$(6)\qquad \lambda(s,T)=\frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi_1 E}T^2\frac{\partial}{\partial T}\log\left[\frac{p(s,T)}{\varphi(T)}\right],$$

ce qui est la formule de G. Kirchhoff.

Il est essentiel d'observer que l'exactitude de l'égalité (12), comme l'exactitude de l'égalité (11) dont elle est déduite, suppose que l'on applique à la vapeur du dissolvant les lois relatives aux gaz parfaits. Il ne serait donc pas permis d'en faire usage, si l'on supposait les lois de compressibilité et de dilatation de cette vapeur différentes des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Il faudrait alors faire usage de l'égalité (4), qui ne peut être établie par la méthode employée au présent paragraphe.

§ III. — Chaleur de dissolution.

La chaleur de dissolution $A(\Pi,T)$ en solution saturée est donnée par l'égalité [Chap. II, égalité (19)],

$$A(\Pi,T)=\frac{T}{E}\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial S}\frac{\partial S(\Pi,T)}{\partial T}.$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques de la dissolution et du sel solide, on peut regarder $S(\Pi,T)$ comme ne dépendant que de la variable T, et point de la variable Π, comme le montre l'égalité (14) du Chapitre II; de plus, on peut écrire [Chap. IV, égalité (II)],

$$\frac{\partial F_2(S,T)}{\partial S}=-\frac{1}{S(T)}V_1(p,T)\frac{\partial p(S,T)}{\partial S}.$$

On a donc

$$(13)\qquad A(T)=-\frac{T}{E}V_1[p(S,T),T]\frac{\partial p(S,T)}{\partial S}\frac{d\log S(T)}{dT}.$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques de la dissolution et du sel solide, la chaleur de dissolution au sein d'une dissolution saturée sera une simple fonction de la température que l'on pourra déterminer lorsque l'on connaîtra :

1° *La courbe de solubilité du sel;*
2° *La loi des tensions de vapeur saturée de la dissolution;*
3° *La loi de compressibilité de la vapeur du dissolvant.*

Si la vapeur du dissolvant suit les lois relatives aux gaz parfaits, on a

$$V_1(p, T) = \frac{4\Sigma R}{d\varpi_1}\frac{T}{p}, \tag{5}$$

et l'égalité (13) devient

$$\Lambda(T) = -\frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi_1 E} T^2 \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S}\frac{d \log S(T)}{dT}. \tag{14}$$

La chaleur de dissolution au sein d'une dissolution de concentration quelconque, $L(s, \Pi, T)$, est liée à la chaleur de dissolution en solution saturée par la relation [Chap. II, égalité (28 *bis*)]

$$E[L(s, \Pi, T) - \Lambda(\Pi, T)] = \int_s^S \frac{1}{s}\left[\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} - T\frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s\, \partial T}\right] ds. \tag{15}$$

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution, on a [Chap. IV, égalité (1)]

$$\frac{\partial F_1(s, T)}{\partial s} = V_1[p(s, T), T]\frac{\partial p(s, T)}{\partial s}$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial^2 F_1(s, T)}{\partial s\, \partial T} = \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p}\frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T}\right]\frac{\partial p(s, T)}{\partial s} + V_1(p, T)\frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s\, \partial T}.$$

L'égalité (15) devient donc

$$\left\{\begin{aligned} E[L(s, T) - \Lambda(T)] = -\int_s^S \Big\{ & \frac{T}{s} V_1(p, T)\frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s\, \partial T} \\ & + \frac{1}{s}\left[T\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p}\frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + T\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} - V_1(p, T)\right]\frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\Big\} ds. \end{aligned}\right. \tag{16}$$

Si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution, on pourra déterminer l'expression générale de la chaleur de dissolution, lorsque l'on connaîtra :

1° *La loi de solubilité du sel;*

2° *La loi de vaporisation de la dissolution ;*

3° *Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.*

Supposons que la vapeur du dissolvant suive les lois relatives aux gaz parfaits; nous aurons alors, en vertu de l'égalité (5),

$$T\frac{\partial V_1(p,T)}{\partial T} - V_1(p,T) = 0,$$

$$\frac{\partial V_1(p,T)}{\partial p} = -\frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi_1}\frac{T}{p^2},$$

et l'égalité (15) deviendra

$$L(s,T) - A(T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi_1 E} T^2 \int_s^S \left\{ \frac{1}{s[p(s,T)]^2}\frac{\partial p(s,T)}{\partial T}\frac{\partial p(s,T)}{\partial s} - \frac{1}{sp(s,T)}\frac{\partial^2 p(s,T)}{\partial s\,\partial T} \right\} ds,$$

ou bien

$$(17) \qquad L(s,T) - A(T) = -\frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi_1 E} T^2 \int_s^S \frac{1}{s}\frac{\partial^2 \log p(s,T)}{\partial s\,\partial T}\, ds.$$

Nous avons donné ces diverses formules en 1887 (¹).

§ IV. — Formules de G. Kirchhoff.

Les formules données dans les paragraphes précédents résolvent complètement le problème qui consiste à calculer la chaleur dégagée lorsqu'on ajoute à une dissolution quelconque soit du sel, soit de l'eau, soit du sel et de l'eau; en particulier, elles permettent de traiter le problème suivant :

Quelle est la quantité de chaleur dégagée lorsqu'on mélange une masse M_2 *de sel avec une masse* M_1 *d'eau suffisante à dissoudre la totalité du sel* (²).

Mais il sera aussi court et plus intéressant de traiter directement ce problème.

Rappelons que lorsqu'un phénomène, produit sous pression constante et à température constante, fait passer un système d'un état a à un état b, la quantité de chaleur dégagée Q est donnée par l'égalité

$$EQ = \left(T\frac{\partial\Phi}{\partial T} - \Phi\right)_a^b.$$

(¹) P. Duhem, *Sur quelques formules relatives aux dissolutions salines* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 683; 1887. — *Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. IV, p. 381; 1887).

Dans le cas auquel se rapporte le problème énoncé, nous aurons, en vertu de cette formule et en faisant usage de nos notations habituelles,

$$(18)\quad \left\{\begin{aligned} EQ = {} & T\frac{\partial \mathfrak{J}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathfrak{J}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ & - M_1\left[T\frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\Pi, T)\right] \\ & - M_2\left[T\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_3(\Pi, T)\right]. \end{aligned}\right.$$

Nous décomposerons le second membre de cette égalité en deux parties.

Soit

$$(19)\quad \mu_1 = \frac{M_1}{S(\Pi, T)}$$

la masse d'eau strictement nécessaire pour dissoudre la masse M_2 de sel, et posons

$$(20)\quad \left\{\begin{aligned} Eq = {} & T\frac{\partial \mathfrak{J}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathfrak{J}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ & - \left[T\frac{\partial \mathfrak{J}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathfrak{J}(\mu_1, M_2, \Pi, T)\right] \\ & - (M_1 - \mu_1)\left[T\frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\Pi, T)\right]. \end{aligned}\right.$$

$$(21)\quad \left\{\begin{aligned} Eq' = {} & T\frac{\partial \mathfrak{J}(\mu_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathfrak{J}(\mu_1, M_2, \Pi, T) \\ & - \mu_1\left[T\frac{\partial \Psi'_1)\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\Pi, T)\right] \\ & - M_2\left[T\frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_2(\Pi, T)\right]. \end{aligned}\right.$$

Nous aurons

$$(22)\quad Q = q + q'.$$

Transformons d'abord la quantité q'.

Nous avons, en premier lieu [Chap. I, égalité (3)],

$$\mathfrak{J}(\mu_1, M_2, \Pi, T) = \mu_1 F_1(S, \Pi, T) + M_2 F_2(S, \Pi, T).$$

Nous avons ensuite, identiquement,

$$F_1(o, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi, T).$$

Enfin, l'équation qui exprime que la dissolution est saturée

nous donne [Chap. I, égalités (2) et (6)]

$$F_2[S(\Pi, T), \Pi, T] = \Psi'_2(\Pi, T),$$

identité d'où nous déduisons

$$\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} = 0.$$

Ces diverses égalités transforment l'égalité (21) en

$$(23)\quad \left\{\begin{aligned} Eq' = &- M_2 T \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{dS}\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} \\ &- \mu_1 \int_0^S \left[T\frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s\,\partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s}\right] ds. \end{aligned}\right.$$

Occupons-nous maintenant de la quantité Eq.

Nous avons identiquement

$$\mathfrak{F}(M_1, 0, \Pi, T) = M_1 \Psi'_1(\Pi, T),$$
$$\mathfrak{F}(M_1, 0, \Pi, T) = \mu_1 \Psi'_1(\Pi, T),$$

ce qui permet d'écrire

$$Eq = \int_0^{M_2} \left[T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(M_1, m_2, \Pi, T)}{\partial T\,\partial m_2} - \frac{\partial \mathfrak{F}(M_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_2} - T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(\mu_1, m_2, \Pi, T)}{\partial T\,\partial m_2} - \frac{\partial \mathfrak{F}(\mu_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_2}\right] dm_2,$$

ou bien encore

$$Eq = \int_0^{M_2}\int_{\mu_1}^{M_1} \left[T\frac{\partial^3 \mathfrak{F}(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial T\,\partial m_1\,\partial m_2} - \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1\,\partial m_2}\right] dm_1\,dm_2.$$

Mais on a

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1} = F_1(s, \Pi, T)$$

et

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial m_2} dm_2 = \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds,$$

avec

$$s = \frac{m_2}{m_1}.$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire, en posant

$$s' = \frac{M_2}{m_1},$$

$$Eq = \int_{\mu_1}^{M_1} dm_1 \int_0^{s'} \left[T\frac{\partial^2 F(s, \Pi, T)}{\partial s\,\partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s}\right] ds.$$

ou bien, en remarquant que

$$dm_1 = -\frac{M_2}{s'^2}\,ds',$$

et, en posant

$$\sigma = \frac{M_2}{M_1},$$

$$(24)\quad Eq = -M_2\int_\sigma^S \frac{1}{s'^2}\int_0^{s'}\left[T\frac{\partial^2 F_1(s,\Pi,T)}{\partial s\,\partial T} - \frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s}\right]ds\,ds'.$$

Ces formules (23) et (24) sont rigoureuses.

Négligeons maintenant le volume spécifique de la dissolution; la variable Π disparaîtra de nos formules; en outre, nous pourrons faire usage des égalités [Chap. IV, égalités (I) et (II)]

$$\frac{\partial F_1(s,T)}{\partial s} = V(p,T)\frac{\partial p(s,T)}{\partial s},\qquad \frac{\partial F_2(s,T)}{\partial s} = -\frac{V(p,T)}{s}\frac{\partial p(s,T)}{\partial s}.$$

L'égalité (23) deviendra

$$(25)\quad \left\{\begin{aligned} Eq' &= M_2 T V_1[p(S,T),T]\frac{\partial p(S,T)}{\partial S}\frac{d\log S(T)}{dT}\\ &\quad + \mu_1\int_0^S\left\{\left[T\frac{\partial^2 p(s,T)}{\partial s\,\partial T} - \frac{\partial p(s,T)}{\partial s}\right]V_1(p,T)\right.\\ &\qquad \left. + \left[\frac{\partial V_1(p,T)}{\partial p}\frac{\partial p(s,T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p,T)}{\partial T}\right]T\frac{\partial p(s,T)}{\partial s}\right\}ds. \end{aligned}\right.$$

L'égalité (24) deviendra

$$(26)\quad \left\{\begin{aligned} Eq &= -M_2\int_\sigma^S \frac{1}{s'^2}\int_0^{s'}\left\{\left[T\frac{\partial^2 p(s,T)}{\partial s\,\partial T} - \frac{\partial p(s,T)}{\partial s}\right]V_1(p,T)\right.\\ &\qquad \left. + \left[\frac{\partial V_1(p,T)}{\partial p}\frac{\partial p(s,T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p,T)}{\partial T}\right]T\frac{\partial p(s,T)}{\partial s}\right\}ds. \end{aligned}\right.$$

Ainsi, *à la condition de négliger le volume spécifique de la dissolution, on peut calculer les deux quantités q et q', si l'on connaît :*

1° *La loi de solubilité du sel;*

2° *La loi de vaporisation de la dissolution;*

3° *Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.*

Admettons maintenant que la vapeur du dissolvant suive les lois relatives aux gaz parfaits. Nous aurons

$$V_1(p, T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T}{p},$$

et, par conséquent,

$$T \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} - V_1(p, T) = 0,$$

$$-p \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} = V_1(p, T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T}{p}.$$

Ces égalités donnent

$$\begin{aligned}
&\left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s\, \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\right] V_1(p, T) \\
&\quad + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T}\right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\
&= \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \left[\frac{1}{p} \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s\, \partial T} - \frac{1}{p^2} \frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T}\right] \\
&= \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s\, \partial T}.
\end{aligned}$$

Si l'on observe que, pour $s = 0$, $p(S, T) = \mathfrak{P}(T)$, on voit sans peine que l'égalité précédente transforme les égalités (25) et (26) en

$$(27) \qquad \left\{ \begin{aligned} Eq' = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \Bigg[& M_2 \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial S} \frac{d \log S(T)}{dT} \\ & + \mu_1 \int_0^S \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s\, \partial T} ds \Bigg], \end{aligned} \right.$$

$$(28) \qquad Eq = -\frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T\, M_2 \int_\sigma^S \frac{1}{s'^2} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p(s', T)}{\mathfrak{P}(T)} ds'.$$

L'égalité (27) peut encore se transformer. On a, en effet :

$$\begin{aligned}
&\int_0^{S(T)} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s\, \partial T} ds \\
&\quad = \frac{d}{dT} \int_0^{S(T)} \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds - \frac{\partial \log p(S, T)}{\partial T} \frac{d S(T)}{dT},
\end{aligned}$$

et aussi

$$\int_0^{S(T)} \frac{\partial \log p(s, T)}{\partial s} ds = \log \frac{p[S(T), T]}{\mathfrak{P}(T)},$$

$$(19) \qquad \mu_1 = \frac{M_2}{S(T)},$$

ce qui permet de remplacer l'égalité (27) par l'égalité

$$(29) \qquad Eq' = \frac{4\Sigma R T^2}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{M^2}{S(T)} \frac{d}{dT} \log \frac{p[S(T), T]}{\mathfrak{P}(T)}.$$

Les formules (28) et (29) sont dues à G. Kirchhoff [1], qui les a obtenues d'une manière entièrement différente.

Quelques remarques au sujet des formules obtenues dans les deux derniers paragraphes.

Commençons par appliquer ces formules à une dissolution qui suive la loi de Von Babo.

Cette loi s'exprime par l'égalité

$$(30) \qquad \frac{p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)} = \theta(s),$$

qui donne

$$\log p(s, T) = \log \theta(s) + \log \mathfrak{P}(T)$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \, \partial T} = 0.$$

L'égalité (17) montre que la chaleur de dissolution est, pour une semblable solution, indépendante de la concentration, et égale à la chaleur de dissolution en solution saturée; cette dernière est donnée par l'égalité (14), qui devient, en vertu de l'égalité (30),

$$A(T) = -\frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{d \log \theta(S)}{dS} \frac{d \log S(T)}{dT},$$

ou encore, en posant

$$(31) \qquad \varphi(s) = -\frac{1}{s} \frac{d \log \theta(s)}{ds},$$

$$(33) \qquad A(T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \varphi(S) \frac{dS(T)}{dT}.$$

---

[1] G. Kirchhoff, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 177; 1858. — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 476 et 479).

C'est là une généralisation très simple de la formule de M. H. Le Chatelier [Chap. II, égalité (36)].

En vertu des égalités (30) et (31), les formules (27) et (28) deviennent

$$q = 0,$$
$$q' = -M_2 \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \varphi(S) \frac{dS(T)}{dT}.$$

Ainsi, *lorsqu'on mélange une masse quelconque de sel avec une masse d'eau suffisante pour le dissoudre, la quantité de chaleur absorbée s'obtient en multipliant la masse du sel par la chaleur de dissolution en solution saturée, pourvu que la solution suive la loi de Von Babo.*

Il serait fort intéressant de soumettre les formules de G. Kirchhoff à des vérifications expérimentales.

En 1873, M. J. Moutier (1) a entrepris de comparer la théorie de G. Kirchhoff aux résultats de l'expérience pour la dissolution d'azotate de potasse dans l'eau. Les expériences de Wüllner lui fournissaient les tensions de vapeur de la dissolution d'azotate de potasse; les expériences de Person lui donnaient la chaleur dégagée dans la dissolution du même sel. D'après le calcul de M. J. Moutier, le nombre qui représente la chaleur dégagée par la dissolution de l'azotate de potasse dans dix fois son poids d'eau ne diffère du nombre observé que de 0,05 de sa valeur. En 1883, M. Pauchon (2) montra que la formule (29) permettait de prévoir le maximum de solubilité du sulfate de soude dans l'eau et de déterminer d'une manière assez exacte la température de ce maximum; mais ce dernier phénomène est plus complexe que ceux que nous étudions ici, puisque, de part et d'autre de ce maximum, on a affaire à deux sels solides distincts, l'un hydraté, l'autre anhydre.

M. G. Tammann (3), auquel on doit des mesures très pré-

---

(1) J. Moutier, *Sur la chaleur de dissolution des sels* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 515; 1873).

(2) Pauchon, *Sur le maximum de solubilité du sulfate de soude* (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 1555; 1883).

(3) Tammann, *Ueber die Dampftensionen von Salzlösungen* (*Wiedemann's Annalen*, t. XXIV, p. 523; 1885).

cises de tensions de vapeurs émises par des dissolutions salines, a cité un grand nombre de dissolutions qui, selon lui, contrediraient à la loi exprimée par l'égalité (29). Mais une lecture attentive de son Mémoire montre que M. Tammann a critiqué en réalité non pas la formule (29), mais la formule

$$Eq' = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{M_2}{S(T)} \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p(S,T)}{\varphi(T)},$$

qui diffère de la formule (29) par suppression, au second membre, du terme

$$\frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{M_2}{S(T)} \frac{\partial \log p(S,T)}{\partial S} \frac{dS(T)}{dT},$$

et est par conséquent inexacte.

§ V. — Corps solubles en toute proportion.

Les raisonnements et les formules exposés au § III et au § IV font intervenir la solubilité du sel. Ces raisonnements et ces formules cessent donc de s'appliquer à un corps fixe qui se mélangerait en toute proportion au dissolvant volatil, comme l'acide sulfurique monohydraté se mélange à l'eau. L'étude de la chaleur mise en jeu par la dissolution de tel corps doit être faite directement.

On pourra toujours exprimer la chaleur de dissolution $L(s, \Pi, T)$ par la formule [Chap. II, égalité (27)]

$$\begin{aligned} EL(s, \Pi, T) = T \frac{\partial}{\partial T} [\Psi'_2(\Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)] \\ - [\Psi'_2(\Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)]. \end{aligned}$$

Mais, dans ce cas, une dissolution de concentration infinie est identique au corps dissous pris à l'état de pureté; on a donc, identiquement,

$$F_2(\infty, \Pi, T) = \Psi'_2(\Pi, T),$$

et, par conséquent,

$$(34) \qquad EL(s, \Pi, T) = \int_s^\infty \left[T \frac{\partial^2 F^2(s, \Pi, T)}{\partial s \partial T} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \right] ds.$$

Si nous négligeons le volume spécifique de la dissolution, nous

pourrons écrire [Chap. IV, égalité (2)]

$$\frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s} = -\frac{1}{s} V_1(p, T) \frac{\partial p(s, T)}{\partial s},$$

ce qui donne

$$\frac{\partial^2 F_2(s, T)}{\partial s \partial T} = -\frac{1}{s}\left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p}\frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T}\right]\frac{\partial p(s, T)}{\partial s} - \frac{1}{s} V_1(p, T)\frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T},$$

en sorte que l'égalité (34) devient

$$(35)\quad \left\{\begin{aligned} EL(s, T) = \int_s^\infty \Big\{ &\frac{1}{s}\left[V_1(p, T) - T\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T} - T\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p}\frac{\partial p(s, T)}{\partial T}\right]\frac{\partial p(s, T)}{\partial s} \\ &- \frac{T}{s} V_1(p, T)\frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s \partial T}\Big\} ds. \end{aligned}\right.$$

Si un corps fixe est miscible en toute proportion à un dissolvant volatil, on peut calculer la chaleur de dissolution de ce corps, si l'on néglige le volume spécifique de la dissolution et si l'on connaît :

1°. *La loi des tensions de vapeur saturée de la dissolution;*

2° *Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant.*

Si la vapeur du dissolvant se comporte comme un gaz parfait, on pourra faire usage de l'égalité (5), et l'on trouvera sans peine que l'égalité (35) devient

$$(36)\qquad L(s, T) = -\frac{4\Sigma R}{\alpha \varpi_1 E} T^2 \int_s^\infty \frac{1}{s}\frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s \partial T} ds.$$

Imaginons que l'on mélange une masse M_1 du liquide volatil avec une masse M_2 du liquide fixe; il se dégage une quantité de chaleur Q donnée par la formule

$$\begin{aligned} EQ = \quad & T\frac{\partial \mathfrak{J}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial T} - \mathfrak{J}(M_1, M_2, \Pi, T) \\ & - M_1\left[T\frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\Pi, T)\right] \\ & - M_2\left[T\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_2(\Pi, T)\right] \\ = \quad & M_1\left[T\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - F_1(s, \Pi, T) - T\frac{\partial \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_1(\Pi, T)\right] \\ & + M_2\left[T\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial T} - F_2(s, \Pi, T) - T\frac{\partial \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'_2(\Pi, T)\right]. \end{aligned}$$

Mais on a identiquement

$$F_1(o, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi, T),$$
$$F_2(\infty, \Pi, T) = \Psi'_2(\Pi, T).$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire

$$(37)\quad \left\{\begin{aligned} EQ = \; & M_1 \int_0^s \left[T \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial s\, \partial T} - \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s}\right] ds \\ & + M_2 \int_\infty^s \left[T \frac{\partial^2 F_2(s, \Pi, T)}{\partial s\, \partial T} - \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}\right] ds. \end{aligned}\right.$$

Cette égalité (37) est rigoureuse. Négligeons maintenant le volume spécifique du mélange, de manière à pouvoir faire usage des formules (I) et (II) du Chapitre IV, l'égalité (37) deviendra

$$(38)\quad \left\{\begin{aligned} EQ = \; & M_1 \int_0^s \left\{\left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s\, \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\right] V_1(p, T) \right. \\ & \left. + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T}\right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\right\} ds \\ & + M_2 \int_s^\infty \frac{1}{s} \left\{\left[T \frac{\partial^2 p(s, T)}{\partial s\, \partial T} - \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\right] V_1(p, T) \right. \\ & \left. + \left[\frac{\partial V_1(p, T)}{\partial p} \frac{\partial p(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial V_1(p, T)}{\partial T}\right] T \frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\right\} ds. \end{aligned}\right.$$

Si la vapeur du dissolvant suit les lois relatives aux gaz parfaits, l'égalité précédente devient, en vertu de l'égalité (38),

$$EQ = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \left\{ M_1 \int_0^s \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial t\, \partial T} ds + M_2 \int_s^\infty \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s\, \partial T} ds \right\}.$$

ou bien

$$(39)\quad Q = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[M_1 \log \frac{p(s, T)}{\mathfrak{P}(T)} + M_2 \int_s^\infty \frac{1}{s} \frac{\partial^2 \log p(s, T)}{\partial s\, \partial T} ds \right].$$

Nous avons donné [1], en 1887, la formule (36).

---

[1] P. DUHEM, *Sur quelques formules relatives aux dissolutions salines* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 683; 1887. — *Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. IV, p. 381; 1887).

§ VI. — Chaleur spécifique d'une dissolution.

La chaleur spécifique $\gamma(s, \Pi, T)$ d'une dissolution est donnée par l'égalité [Chap. II, égalité (43)]

$$(M_1 + M_2)\gamma(s, \Pi, T) = M_1 c_1(\Pi, T) + M_2 c_2(\Pi, T) - \frac{T}{E}\frac{\partial}{\partial T^2}\left[M_1 \int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds + M_2 \int_s^{S(\Pi, T)} \frac{1}{s}\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds\right].$$

Si nous négligeons les volumes spécifiques du dissolvant, du sel et de la dissolution, nous pourrons regarder les quantités

$$c_1(\Pi, T), \quad c_2(\Pi, T), \quad \gamma(s, \Pi, T), \quad S(\Pi, T), \quad F_1(s, \Pi, T)$$

comme indépendantes de la pression Π; en outre, nous pourrons faire usage de l'égalité (1) du Chapitre II. Nous aurons alors

$$(41)\quad \begin{aligned}(M_1 + M_2)\gamma(s, T) &= M_1 c_1(T) + M_2 c_2(T) \\ &- \frac{T}{E}\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left[M_1 \int_0^s V_1(p, T)\frac{\partial p(s, T)}{\partial s} ds + M^2 \int_s^{S(T)} V_1(p, T)\frac{\partial p(s, T)}{\partial s}\frac{1}{s} ds\right].\end{aligned}$$

Cette égalité (41) nous permet d'énoncer la proposition suivante :

Si l'on néglige les volumes spécifiques du dissolvant, du sel et du liquide, et si l'on connaît :

1° *La courbe de solubilité du sel;*

2° *La loi de vaporisation de la dissolution;*

3° *Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant,*

on peut calculer la chaleur spécifique de la dissolution.

Supposons que la vapeur du dissolvant suive les lois relatives aux gaz parfaits. Nous aurons

$$(5)\qquad p V_1(p, T) = \frac{\xi \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T.$$

Cette égalité (5) donne à l'égalité (41) la forme

$$(M_1 + M_2)\gamma(s, T) = M_1 c_1(T) + M_2 c_2(T) - \frac{\xi \Sigma R T}{\alpha_1 \varpi_1 E}\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left[M_1 T \log\frac{p(s, T)}{\varphi(T)} + M_2 T \int_s^{S(T)} \frac{1}{s}\frac{\partial \log \gamma(s, T)}{\partial s} ds\right].$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme.

Nous avons

$$(43)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_s^{S(T)} \frac{1}{s}\,\frac{\partial \log p(s,T)}{\partial s}\,ds = \frac{1}{S(T)}\log p(S,T) - \frac{1}{s}\log p(s,T) \\ &\quad + \int_s^{S(T)} \frac{1}{s^2}\log p(s,T)\,ds. \end{aligned}\right.$$

D'autre part, si l'on observe que

$$M_1 = \frac{M_2}{s},$$

on voit sans peine que l'on peut écrire

$$(44)\qquad \left[M_1 - \frac{M_2}{S(T)}\right]\log \mathfrak{P}(T) = M_2 \int_s^{S(T)} \frac{1}{s^2}\log \mathfrak{P}(T)\,ds.$$

En vertu des égalités (43) et (44), l'égalité (42) devient

$$(45)\quad \left\{\begin{aligned} &(M_1 + M_2\gamma(s,T) \\ &\quad = M_1 c_1(T) + M_2 c_2(T) \\ &\qquad - \frac{4\Sigma RT}{\alpha_1 \varpi_1 E} M_2 \frac{\partial^2}{\partial T^2}\left[\frac{T}{S(T)}\log\frac{p(S,T)}{\mathfrak{P}(T)} + T\int_s^{S(T)} \frac{1}{s_2}\log\frac{p(s,T)}{\mathfrak{P}(T)}\,ds\right]. \end{aligned}\right.$$

Développons l'expression de $\gamma(s, T)$ donnée par l'égalité (42); nous trouverons

$$(46)\quad \left\{\begin{aligned} (M_1 + M_2)\gamma(s,T) = \quad & M_1\left\{c_1(T) - \frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1 E}\,T\,\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left[T\log\frac{p(s,T)}{\mathfrak{P}(T)}\right]\right\} \\ & + M_2\left\{c_2(T) - \frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1 E}\,T^2\,\frac{\partial \log p(S,T)}{\partial S}\,\frac{d^2\log S(T)}{dT^2}\right. \\ & \quad - \frac{8\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1 E}\,T\,\frac{d\log S(T)}{dT} \\ & \quad \times\left[\frac{\partial \log p(S,T)}{\partial T} + T\,\frac{\partial^2 \log p(S,T)}{\partial S^2}\,\frac{dS(T)}{dT} + T\,\frac{\partial^2 \log p(S,T)}{\partial S\,\partial T}\right] \\ & \quad - \frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1 E}\,T\int_s^{S(T)} \frac{1}{s}\,\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left[T\,\frac{\partial \log p(s,T)}{\partial s}\right] d \end{aligned}\right.$$

Considérons en particulier une dissolution saturée. Dans ce cas, nous avons $s = S(T)$, en sorte qu'au second membre de

l'égalité (46) l'intégrale définie disparaît. Nous avons d'ailleurs

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left[T\log\frac{p(S,T)}{\mathfrak{P}(T)}\right]$$
$$=\frac{d^2}{dT^2}\left[T\log\frac{p(S,T)}{\mathfrak{P}(T)}\right]-T\frac{\partial\log p(S,T)}{\partial S}\frac{d^2S(T)}{dT^2}$$
$$-2\frac{dS(T)}{dT}\left[\frac{\partial\log p(S,T)}{\partial S}+T\frac{\partial^2\log p(S,T)}{\partial S^2}\frac{dS(T)}{dT}+T\frac{\partial^2\log p(S,T)}{\partial S\,\partial T}\right],$$

$$\frac{d^2\log(T)}{dT^2}=\frac{1}{S(T)}\frac{d^2S(T)}{dT^2}-\frac{1}{[S(T)]^2}\left[\frac{dS(T)}{dT}\right]^2,$$

$$M_1=\frac{M_2}{S(T)}.$$

L'égalité (46) devient donc

$$M_2)\gamma(S,T)=M_3c_1(T)+M_2c_2)T)$$
$$-M_1\frac{4\Sigma RT}{\alpha_1\omega_1E}\left(\frac{d^2}{dT^2}\left\{T\log\frac{p[S(T),T]}{\mathfrak{P}(T)}\right\}-T\frac{\partial\log p(S,T)}{\partial S}\frac{d\log S(T)}{dT}\frac{dS(T)}{dT}\right).$$

Cette égalité, comparée à l'égalité (14), peut encore s'écrire

$$(M_1+M_2)\gamma(S,T)=M_2c_2(T)$$
$$+M_1\left(c_1(T)-\frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1E}T\frac{d^2}{dT^2}\left\{T\log\frac{p[S(T),T]}{\mathfrak{P}(T)}\right\}-A(T)\frac{dS(T)}{dT}\right).$$

Cette formule va nous permettre de résoudre le problème suivant :

Un système renferme une dissolution saturée, et en excès, une masse μ_2 de sel solide; quelle quantité de chaleur faut-il fournir au système pour élever de dT sa température, la dissolution changeant de composition de manière à demeurer saturée à la température $(T+dT)$?

Cette quantité de chaleur dQ a pour valeur

$$dQ=[\mu_2c_2(T)+(M_1+M_2)\gamma(S,T)]\,dT+A(T)\,\delta M_2.$$

Mais

$$\delta M_2=M_1\frac{dS(T)}{dT}dT.$$

Si donc on désigne par $\mathfrak{M}_2=\mu_2+M_2$ la masse totale du sel, tant dissous que non dissous, et si l'on tient compte de l'éga-

lité (47), on trouve

$$(48)\quad \left\{\begin{aligned} dQ &= \left(\mathfrak{M}_2 c_2(T) + M_1\right\} c_1(T) - \frac{4\Sigma E}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{d^2}{dT^2}\left[T \log \frac{p[S(T), T]}{\varphi(T)}\right]\Big\} dT \\ &= \left(\mathfrak{M}_2 c_2(T) + M_1\right\} c_1(T) - \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} \frac{d}{dT}\left[T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p[S(T), T]}{\varphi(T)}\right]\Big\} dT. \end{aligned}\right.$$

Cette dernière égalité est due à G. Kirchhoff (¹).

§ VII. — Cas des corps miscibles en toute proportion.

Les raisonnements qui nous ont servi à calculer la chaleur spécifique d'une dissolution font jouer un rôle essentiel à la solubilité du corps fixe; ils ne sont plus applicables au cas où le corps fixe est miscible en toute proportion au dissolvant volatil; ce cas doit être traité directement.

Nous partons de l'égalité [Chap. II, égalité (37)]

$$(M_1 + M_2)\gamma(s, \Pi, T) = -\frac{T}{E}\left[M_1 \frac{\partial^2 F_1(s, \Pi, T)}{\partial T^2} + M_2 \frac{\partial^2 F_2(s, \Pi, T)}{\partial T^2}\right],$$

des identités

$$F_1(0, \Pi, T) = \Psi'_1(\Pi, T),$$
$$F_1(\infty, \Pi, T) = \Psi'_2(\Pi, T),$$

et des relations

$$c_1(\Pi, T) = -\frac{T}{E}\frac{\partial^2 \Psi'_1(\Pi, T)}{\partial T^2},$$

$$c_2(\Pi, T) = -\frac{T}{E}\frac{\partial^2 \Psi'_2(\Pi, T)}{\partial T^2}.$$

Nous obtenons ainsi l'égalité

$$(49)\quad \left\{\begin{aligned} &(M_1 + M_2)\gamma(s, \Pi, T) \\ &\quad = M_1\left[c_1(\Pi, T) - \frac{T}{E}\frac{\partial^2}{\partial T^2}\int_0^s \frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} ds\right] \\ &\quad + M_2\left[c_2(\Pi, T) + \frac{T}{E}\frac{\partial^2}{\partial T^2}\int_s^\infty \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} ds\right]. \end{aligned}\right.$$

(¹) G. Kirchhoff, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmtheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 187; 1858 — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 476).

Cette égalité (49) est rigoureuse; négligeons maintenant les volumes spécifiques des liquides qui composent le mélange et du mélange lui-même; la variable Π disparaîtra de nos formules; en outre, nous pourrons faire usage des égalités (I) et (II) du Chapitre IV; en sorte que l'égalité (49) deviendra

$$(50)\quad \left\{\begin{aligned} &(M_1+M_2)\gamma(s,T)\\ &\quad = M_1\left[c_1(T)-\frac{T}{E}\frac{\partial^2}{\partial T^2}\int_0^s V(p,T)\frac{\partial p(s,T)}{\partial s}ds\right]\\ &\quad\quad + M_2\left[c_2(T)-\frac{T}{E}\frac{\partial^2}{\partial T^2}\int_s^\infty \frac{1}{s}V(p,T)\frac{\partial p(s,T)}{\partial s}ds\right]. \end{aligned}\right.$$

Ainsi, *si l'on néglige les volumes spécifiques du mélange et des fluides mélangés et si l'on connaît :*

1° *La loi de la vaporisation du mélange;*

2° *Les lois de compressibilité et de dilatation de la vapeur du dissolvant,*

on peut calculer la chaleur spécifique du mélange.

Supposons que la vapeur du dissolvant suive les lois relatives aux gaz parfaits; nous aurons alors

$$(5)\qquad V_1(p,T)p(s,T)=\frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1}T,$$

et l'égalité (50) deviendra

$$(51)\quad \left\{\begin{aligned} &(M_1+M_2)\gamma(s,T)\\ &\quad = M_1\left\{c_1(T)-\frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1 E}T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left[T\log\frac{p(s,T)}{\Psi(T)}\right]\right\}\\ &\quad\quad + M_2\left\{c_2(T)-\frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1 E}T\int_s^\infty\frac{1}{s}\frac{\partial^2}{\partial T^3}\left[T\frac{\partial\log p(s,T)}{\partial s}\right]ds\right\}. \end{aligned}\right.$$

Les formules (50) et (51) résolvent complètement le problème posé au début de ce paragraphe.

CHAPITRE VI.

FORMATION D'HYDRATES.

§ I. — Courbe de solubilité d'un hydrate; point d'arrêt de la courbe.

Imaginons une dissolution formée par une masse M_1 d'eau et par une masse M_2 d'un sel anhydre; si nous posons $s = \frac{M_2}{M_1}$, le potentiel thermodynamique de cette dissolution sous la pression constante Π, à la température T, a pour valeur

$$(1) \qquad \mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T) = M_1 F_1(s, \Pi, T) + M_2 F_2(s, \Pi, T).$$

Imaginons que cette dissolution puisse laisser déposer un hydrate; cet hydrate est formé par l'union de n_1 molécules d'eau, dont le poids moléculaire est ϖ_1 avec n_2 molécules de sel anhydre, dont le poids moléculaire est ϖ_2; désignons par $G(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de l'hydrate sous la pression constante Π, à la température T. Si un système renferme la dissolution dont nous avons parlé, et une masse μ d'hydrate, son potentiel thermodynamique, sous la pression constante Π, à la température T, aura pour valeur

$$(2) \qquad \Phi = \mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T) + \mu G(\Pi, T).$$

Imaginons une variation infiniment petite au sein de ce système; le potentiel thermodynamique éprouve un accroissement

$$(3) \qquad \delta\Phi = F_1(s, \Pi, T)\,\delta M_1 + F_2(s, \Pi, T)\,\delta M_2 + G(\Pi, T)\,\delta\mu,$$

tandis que la définition même du système donne

$$(4) \qquad \begin{cases} \delta M_1 + \dfrac{n_1 \varpi_1}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2}\,\delta\mu = 0, \\ \delta M_2 + \dfrac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2}\,\delta\mu = 0. \end{cases}$$

Ces égalités (3) et (4) donnent

$$(5) \quad \delta\Phi = [(n_1 \varpi_1 + n_2 \varpi_2) G(\Pi, T) - n_1 \varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2 \varpi_2 F_2(s, \Pi, T)]\,\delta\mu.$$

Trois cas sont à distinguer :

1° On a

$$(6)\quad (n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)G(\Pi,T)-n_1\varpi_1F_1(s,\Pi,T)-n_2\varpi_2F_2(s,\Pi,T)=0.$$

Il y a alors équilibre entre l'hydrate et la dissolution.

2° On a

$$(7)\quad (n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)G(\Pi,T)-n_1\varpi_1F_1(s,\Pi,T)-n_2\varpi_2F_2(s,\Pi,T)>0.$$

L'hydrate, mis en présence de la dissolution, peut s'y dissoudre; le sel dissous ne peut se précipiter à l'état d'hydrate.

3° On a

$$(8)\quad (n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)G(\Pi,T)-n_1\varpi_1F_1(s,\Pi,T)-n_2\varpi_2F_2(s,\Pi,T)<0.$$

La dissolution laisse déposer le sel hydraté; celui-ci ne peut se dissoudre.

L'état d'équilibre défini par l'égalité (6) est-il possible? En d'autres termes, sous une pression donnée Π, à une température donnée T, existe-t-il une valeur de la concentration pour laquelle la quantité

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned}\varphi(s,\Pi,T)=&(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)G(\Pi,T)\\&-n_1\varpi_1F_1(s,\Pi,T)-n_2\varpi_2F_2(s,\Pi,T)\end{aligned}\right.$$

prenne la valeur zéro?

Nous avons

$$\frac{\partial\varphi(s,\Pi,T)}{\partial s}=-n_1\varpi_1\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s}-n_2\varpi_2\frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial s},$$

ou bien, en vertu de l'égalité

$$\frac{\partial F_1(s,\Pi,T)}{\partial s}+s\frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial s}=0,$$

$$(10)\quad \frac{\partial\varphi(s,\Pi,T)}{\partial s}=(n_1\varpi_1s-n_2\varpi_2)\frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial s}.$$

La quantité $\frac{\partial F_2(s,\Pi,T)}{\partial s}$ est essentiellement positive; la quantité $\frac{\partial\varphi(s,\Pi,T)}{\partial s}$ a donc, d'après l'égalité (10), le signe de

$$n_1\varpi_1s-n_2\varpi_2.$$

Désignons par ψ la valeur de s pour laquelle on a

$$n_1\varpi_1 s - n_2\varpi_2 = 0,$$

c'est-à-dire la valeur de la concentration pour laquelle *la composition de la dissolution est identique à celle de l'hydrate;* $(n_1\varpi_1 s - n_2\varpi_2)$ est négatif lorsque s est inférieur à ψ et positif lorsque s est supérieur à ψ: il en est de même de $\frac{\partial\varphi(s,\Pi,T)}{\partial s}$, en sorte que sous une pression donnée, à une température donnée, $\varphi(s, \Pi, T)$ est minimum lorsque $s = \psi$.

Pour que la fonction $\varphi(s, \Pi, T)$ puisse prendre la valeur zéro, il faut que le minimum de cette fonction ne soit pas une quantité positive; pour que la condition d'équilibre (6) puisse être vérifiée, il faut que l'on ait

$$(11)\quad \left\{\begin{array}{l} (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 F_1(\psi, \Pi, T) - n_2\varpi_2 F_2(\psi, \Pi, T) \leq 0, \\ \qquad\qquad \psi = \dfrac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}. \end{array}\right.$$

Supposons la pression Π maintenue constante, et examinons comment varie, avec la température T, le signe du premier membre de la condition (11), c'est-à-dire de $\varphi(\psi, \Pi, T)$.

Soit Θ une température pour laquelle $\varphi(\psi, \Pi, T)$ devienne égale à zéro, c'est-à-dire une température telle que l'on ait

$$(12)\quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)G(\Pi, \Theta) - n_1\varpi_1 F_1(\psi, \Pi, \Theta) - n_2\varpi_2 F_2(\psi, \Pi, \Theta) = 0.$$

La fonction $\varphi(\psi, \Pi, T)$ ne peut changer de signe que lorsque la température T passe par la valeur Θ; il suffit donc à notre objet de trouver une règle qui détermine le signe de $\varphi(\psi, \Pi, T)$ aux températures voisines de Θ.

Or, si T est infiniment voisin de Θ, on pourra écrire, en vertu de l'égalité (12)

$$(13)\quad \left\{\begin{array}{l} \varphi(\psi, \Pi, T) = \Big[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\dfrac{\partial G(\Pi, \Theta)}{\partial\Theta} \\ \qquad - n_1\varpi_1 \dfrac{\partial F_1(\psi, \Pi, \Theta)}{\partial\Theta} - n_2\varpi_2 \dfrac{\partial F_2(\psi, \Pi, \Theta)}{\partial\Theta}\Big](T-\Theta). \end{array}\right.$$

Nous allons transformer cette égalité.

A la température Θ, sous la pression Π, il y a équilibre entre l'hydrate et une dissolution de composition identique à la sienne;

si, en effet, on remplace, dans l'égalité (6), T par Θ et s par ψ, on retrouve l'égalité (12). Imaginons donc qu'à la température Θ, sous la pression Π, une masse μ de dissolution ayant même composition que l'hydrate se transforme en hydrate solide. Le phénomène dégagera une quantité de chaleur $\mathfrak{L}(\Pi, \Theta)\mu$; comme il est réversible, on aura

$$(14)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{E}{T}\mathfrak{L}(\Pi, \Theta) = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial G(\Pi, \Theta)}{\partial\Theta} \\ - n_1\varpi_1\frac{\partial F_1(\psi, \Pi, \Theta)}{\partial\Theta} - n_2\varpi_2\frac{\partial F_2(\psi, \Pi, \Theta)}{\partial\Theta}. \end{aligned}\right.$$

Les égalités (13) et (14) donnent

$$(15)\qquad \varphi(\psi, \Pi, T) = \frac{E}{T}\mathfrak{L}(\Pi, \Theta)(T - \Theta).$$

Deux cas sont à distinguer, dont le premier seul se rencontre dans les expériences faites jusqu'ici :

1° *La quantité* $\mathfrak{L}(\Pi, \Theta)$ *est positive.*

Dans ces cas, $\varphi(\psi, \Pi, T)$ est négatif aux températures inférieures à Θ, positif aux températures supérieures à Θ; d'après la condition (11), *l'équilibre entre l'hydrate et la dissolution n'est possible qu'aux températures inférieures à* Θ; cet équilibre a lieu lorsque la concentration a une valeur $s = \mathcal{S}(\Pi, T)$ définie par l'égalité

$$(6\,bis)\quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 F_1(\mathcal{S}, \Pi, T) - n_2\varpi_2 F_2(\mathcal{S}, \Pi, T) = 0.$$

Aux températures supérieures à Θ, $\varphi(s, \Pi, T)$ est constamment positif; d'après l'inégalité (7), *l'hydrate se transforme en une dissolution; il ne peut demeurer en équilibre à l'état solide.*

2° *La quantité* $\mathfrak{L}(\Pi, T)$ *est négative.*

Dans ce cas, au contraire, c'est aux températures supérieures à Θ que l'hydrate peut donner une solution saturée définie par l'égalité (6 *bis*); aux températures inférieures à Θ, l'hydrate ne peut demeurer à l'état solide.

Ainsi donc, *sous chaque pression* Π, *la température* Θ, *pour laquelle on a*

$$(12\,bis)\qquad \mathcal{S}(\Pi, \Theta) = \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1},$$

définit un point d'arrêt de la courbe de solubilité de l'hydrate, courbe représentée par l'égalité (6 *bis*).

M. H.-W. Bakhuis Roozboom [1], en étudiant les hydrates formés par l'acide chlorhydrique et par l'acide bromhydrique, a rencontré, pour la première fois, une température où la dissolution saturée de l'hydrate a la même composition que l'hydrate lui-même; il a marqué l'importance de cette température Θ, qui varie avec la pression Π à laquelle le système est soumis. Pour l'hydrate d'acide chlorhydrique, il a trouvé que la température centigrade $(\Theta - 273)$, qui correspond à la température absolue Θ, était de $-17^\circ,7$ sous une pression de $1^m,08$ de mercure. Pour l'hydrate d'acide bromhydrique, il a trouvé que la température centigrade $(\Theta - 273)$, qui correspond à la température absolue (Θ), était de $-11^\circ,3$ sous une pression de $0^m,525$ de mercure.

§ II. — Courbe de solubilité de l'hydrate (suite); stabilité et déplacement de l'équilibre.

Supposons, en premier lieu, la pression Π donnée une fois pour toutes, égale par exemple à la pression atmosphérique. Prenons ensuite une température T pour laquelle on ait

$$\begin{aligned}\varphi(\psi, \Pi, T) = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,G(\Pi, T)\\ - n_1\varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2 F_2(s, \Pi, T) < 0.\end{aligned}$$

Nous avons démontré que la quantité

$$\begin{aligned}\varphi(s, \Pi, T) = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,G(\Pi, T)\\ - n_1\varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2 F_2(s, \Pi, T)\end{aligned}$$

décroissait sans cesse lorsque s croissait en demeurant inférieur à $\psi = \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}$ et croissait avec s pour les valeurs de s supérieures à $\frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}$. Cette fonction $\varphi(s, \Pi, T)$ peut donc (lorsque Π et T sont donnés) atteindre deux fois au plus la valeur zéro : une première

---

[1] H.-W. Bakhuis Roozboom, *Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique* (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. III, p. 84; 1884). — *Solubilité de l'acide bromhydrique à des températures et sous des pressions différentes* (*ibid.*, t. IV, p. 102; 1885).

fois, pour une valeur de s inférieure à $\frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}$; une seconde fois, pour une valeur de s supérieure à $\frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}$.

Ainsi, *sous une pression donnée* Π *et à une température donnée* T, *il peut exister au plus deux valeurs de la concentration telles que la dissolution soit en équilibre avec l'hydrate; pour une de ces concentrations,* $s = \mathcal{S}_1(\Pi, T)$, *la dissolution renferme moins d'eau que l'hydrate; pour l'autre concentration,* $s = \mathcal{S}_2(\Pi, T)$, *la dissolution renferme plus d'eau que l'hydrate.*

La fonction $\varphi(s, \Pi, T)$ est négative si s est compris entre $\mathcal{S}_1(\Pi, T)$ et $\mathcal{S}_2(\Pi, T)$; elle est positive si s est inférieur à $\mathcal{S}_1(\Pi, T)$ ou supérieur à $\mathcal{S}_2(\Pi, T)$. Si l'on se reporte aux inégalités (7) et (8), on voit qu'*une dissolution dont la concentration est comprise entre* $\mathcal{S}_1(\Pi, T)$ *et* $\mathcal{S}_2(\Pi, T)$ *laisse déposer de l'hydrate solide, tandis que celui-ci se dissout s'il est en présence d'une dissolution de concentration inférieure a* $\mathcal{S}_1(\Pi, T)$ *ou supérieure à* $\mathcal{S}_2(\Pi, T)$.

Cette proposition nous montre déjà que les deux états d'équilibre définis par les égalités

$$s = \mathcal{S}_1(\Pi, T), \qquad s = \mathcal{S}_2(\Pi, T)$$

sont des états d'équilibre stable; nous pouvons nous en assurer directement.

L'égalité (5) donne, en effet,

$$\delta^2\Phi = -\left[n_2\varpi_2\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} + n_1\varpi_1\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s}\right]\delta s\,\delta\mu.$$

Mais on a, d'une part,

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0;$$

d'autre part, l'égalité

$$s = \frac{M_2}{M_1}$$

donne

$$\delta s = \frac{M_1\,\delta M_2 - M_2\,\delta M_1}{M_1^2},$$

ou bien, en vertu des égalités (4)

$$\delta s = \frac{1}{M_1}(n_1\varpi_1 s - n_2\varpi_2)\delta\mu.$$

On a donc

$$\delta^2\Phi = \frac{1}{M_1}(n_1\varpi_1 s - n_2\varpi_2)^2 \frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}(\delta\mu)^2.$$

La quantité $\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s}$ étant essentiellement positive, on voit que la variation seconde $\delta^2\Phi$ est positive; donc *tout état d'équilibre entre l'hydrate et la dissolution est un état d'équilibre stable.*

La stabilité de l'équilibre entraîne l'exactitude des règles bien connues sur le déplacement de l'équilibre par variation de température ou par variation de pression: proposons-nous seulement de vérifier la loi du déplacement de l'équilibre par variation de température.

La condition d'équilibre (6), différentiée par rapport à T, donne

$$\left[n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial \mathcal{S}} + n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial \mathcal{S}}\right]\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T}$$
$$= (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial T} - n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial T} - n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial T}.$$

Mais on a, d'une part,

$$\frac{\partial F_1(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial \mathcal{S}} + \mathcal{S}\frac{\partial F_2(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial \mathcal{S}} = 0.$$

D'autre part, si l'on désigne par $A(\Pi, T)\delta\mu$, la chaleur dégagée lorsqu'une masse d'hydrate $\delta\mu$ se sépare d'une dissolution saturée, séparation qui constitue un phénomène réversible, on a

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)A(\Pi, T) = \frac{T}{E}\left[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial G(\Pi, T)}{\partial T}\right.$$
$$\left. - n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial T} - n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial T}\right].$$

On a donc

$$(16)\quad (n_1\varpi_1\mathcal{S} - n_2\varpi_2)\frac{\partial F_2(\mathcal{S}, \Pi, T)}{\partial \mathcal{S}}\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} = -(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{E}{T}A(\Pi, T).$$

La quantité $\frac{\partial F_2(\delta, \Pi, T)}{\partial \delta}$ est positive; dès lors, la discussion de l'équation (16) présente deux cas :

1° *Le long de la branche de courbe de solubilité où l'on a* $\delta = \delta_1(\Pi, T)$, on a aussi

$$n_1 \varpi_1 \delta - n_2 \varpi_2 < 0.$$

$\frac{\partial \delta}{\partial T}$ a donc le signe de $\Lambda(\Pi, T)$. *Si l'hydrate se dissout avec absorption de chaleur, la concentration de la dissolution saturée est d'autant plus grande que la température est plus élevée; l'inverse a lieu si l'hydrate se dissout avec dégagement de chaleur.*

2° *Le long de la branche de courbe de solubilité où l'on a* $\delta = \delta_2(\Pi, T)$, on a aussi

$$n_1 \varpi_1 \delta - n_2 \varpi_2 > 0.$$

$\frac{\partial \delta}{\partial T}$ est donc de signe contraire à $\Lambda(\Pi, T)$. *Si l'hydrate se dissout avec absorption de chaleur, la concentration de la dissolution saturée est d'autant moins grande que la température est plus élevée; l'inverse a lieu si l'hydrate se dissout avec dégagement de chaleur.*

Ces deux énoncés peuvent se résumer en un seul qui s'applique également aux deux branches de la courbe de solubilité : *Dans des conditions où l'hydrate se dissout, en solution saturée, avec absorption de chaleur, sa solubilité augmente avec la température; l'inverse a lieu dans des conditions où l'hydrate se dissout avec dégagement de chaleur.*

Pour déduire ce théorème des deux précédents, il suffit de remarquer que l'hydrate, en se dissolvant, augmente ou diminue la concentration de la dissolution, selon que cette concentration est inférieure ou supérieure à $\frac{n_2 \varpi_2}{n_1 \varpi_1}$.

Examinons, en particulier, les valeurs de T voisines de Θ.

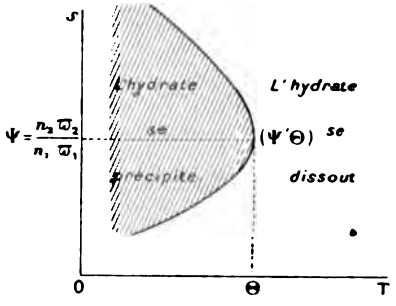
Lorsque T tend vers Θ, $\Lambda(\Pi, T)$ tend vers $\mathfrak{L}(\Pi, \Theta)$; $[n_1 \varpi_1 \delta_1(\Pi, T) - n_2 \varpi_2]$ tend vers zéro par valeurs négatives; $[n_1 \varpi_1 \delta_2(\Pi, T) - n_2 \varpi_2]$ tend vers zéro par valeurs positives; les

deux quantités $\frac{\partial \mathcal{S}_1(\Pi, T)}{\partial T}$, $\frac{\partial \mathcal{S}_2(\Pi, T)}{\partial T}$ deviennent infinies, la première avec le signe de $\mathfrak{L}(\Pi, \Theta)$, la seconde avec le signe de $-\mathfrak{L}(\Pi, \Theta)$.

Les deux branches de courbes $s = \mathcal{S}_1(\Pi, T)$, $s = \mathcal{S}_2(\Pi, T)$ *se raccordent de manière à former une courbe unique qui admet, au voisinage du point* (Θ, ψ), *une tangente verticale.*

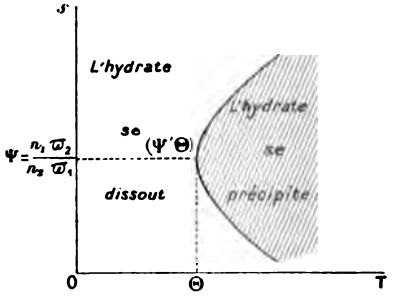
Si $\mathfrak{L}(\Pi, \Theta)$ est positif, la courbe de solubilité est disposée, au voisinage du point (Θ, ψ), comme l'indique la *fig.* 5 ; si, au con-

Fig. 5.



traire, $\mathfrak{L}(\Pi, \Theta)$ est négatif (cas que l'expérience n'a pas encore réalisé), la courbe est disposée, au voisinage du point (Θ, ψ), comme l'indique la *fig.* 6. Dans ces deux figures, la région cou-

Fig. 6.



verte de hachures est celle en laquelle l'hydrate se précipite; dans le reste du plan, l'hydrate se dissout.

§ III. — Hydrates de gaz. Expériences de M. Bakhuis Roozboom. Formule de M. Van der Waals.

Les généralités qui précèdent jettent un certain jour sur des recherches expérimentales dues à M. Bakhuis Roozboom; ces recherches ont porté sur les hydrates $HCl, 2H^2O$ et $HBr, 2H^2O$ que l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique forment, à basse température, au sein de leurs solutions aqueuses. Pour rendre compte théoriquement de ces expériences, nous négligerons la très faible volatilité de l'eau aux températures où l'on opère.

Imaginons un système qui renferme un des hydrates en question, par exemple l'hydrate bromhydrique, une dissolution d'acide bromhydrique, enfin de l'acide bromhydrique gazeux. Si μ est la masse d'hydrate, si m_2 est la masse d'acide bromhydrique gazeux, si $\Phi_2(\Pi, T)$ est le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du gaz bromhydrique sous la pression constante Π, à la température T, sous la même pression, à la même température, le potentiel thermodynamique du système sera

$$(17)\quad \Phi = \mu G(\Pi, T) + M_1 F_1(s, \Pi, T) + M_2 F_2(s, \Pi, T) + m_2 \Phi_2(\Pi, T).$$

On trouvera sans peine que les conditions d'équilibre du système sont représentés par les équations

$$(18)\quad \begin{cases} (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 F_1(s, \Pi, T) - n_2\varpi_2 F_2(s, \Pi, T) = 0, \\ F_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0. \end{cases}$$

Si l'on élimine s entre ces deux équations (18), on trouve une relation entre la température T et la pression Π; c'est cette relation que M. H.-W. Bakhuis Roozboom [1] a étudiée; il a construit la courbe qui la représente.

Pour construire certaines régions de cette courbe, M. Bakhuis Roozboom a opéré de la manière suivante : il a maintenu dans

---

[1] H.-W. Bakhuis Roozboom, *Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique* (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. III, p. 84; 1884). — *Solubilité de l'acide bromhydrique à des températures et sous des tensions différentes* (*ibid.*, t. IV, p. 102; 1885). — *Dissociation de l'hydrate* $HBr\,2H^2O$ (*ibid.*, p. 188). — *Dissociation de l'hydrate* $HBr\,2H^2O$. *Second Mémoire* (*ibid.*, p. 331).

un tube des cristaux d'hydrate solide, exempts de toute dissolution, dans une atmosphère d'acide bromhydrique gazeux, sous une pression constante Π, et il a déterminé la température T à laquelle les premières traces de dissolution commencent à apparaître; on peut se demander si la relation entre Π et T ainsi déterminée est encore celle que l'on obtient en éliminant s entre les égalités (18); nous allons démontrer qu'il en est bien ainsi.

Imaginons un système qui renferme sous la pression Π, à la température T, seulement de l'hydrate solide et de l'acide bromhydrique gazeux, sans trace de dissolution; supposons que, dans ce système, sous la pression Π, à la température T, une trace de dissolution prenne naissance; le potentiel thermodynamique éprouve un accroissement

$$(19)\qquad \left\{\begin{aligned} \delta\Phi = {} & G(\Pi, T)\,\delta\mu + F_1(s, \Pi, T)\,\delta M_1 \\ & + F_2(s, \Pi, T)\,\delta M_2 + \Phi_2(\Pi, T)\,\delta m_2. \end{aligned}\right.$$

La dissolution étant précisément formée de la masse δM_1 d'eau et de la masse δM_1 d'acide bromhydrique, on a

$$(20)\qquad \delta M_2 = s\,\delta M_1.$$

On a, en outre,

$$\frac{\delta M_1}{n_1\varpi_1} + \frac{\delta\mu}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} = 0,$$

$$\frac{\delta M_2 + \delta m_2}{n_2\varpi_2} + \frac{\delta\mu}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} = 0.$$

Ces deux égalités, jointes à l'égalité (20), donnent

$$(21)\qquad \left\{\begin{aligned} \delta\mu &= -\frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}\,\delta M_1, \\ \delta m_2 &= -\frac{n_1\varpi_1 s - n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}\,\delta M_1. \end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (20) et (21), l'égalité (19) devient

$$(22)\qquad \left\{\begin{aligned} (n_1\varpi_1\,\delta\Phi = {} & -[(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,G(\Pi, T) - n_1\varpi_1\,F_1(s, \Pi, T) \\ & - n_1\varpi_1 s\,F_2(s, \Pi, T) + (n_1\varpi_1 s - n_2\varpi_2)\,\Phi_2(\Pi, T)]\,\delta M_1. \end{aligned}\right.$$

La masse δM_1 d'eau fournie par la fusion d'une petite partie de l'hydrate est essentiellement positive; pour que la production d'une petite quantité de dissolution soit impossible, il faut et il

suffit que l'on ait, *quel que soit s*,

$$(23)\quad \begin{cases} (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 F_1(s, \Pi, T) \\ \quad - n_1\varpi_1 s\, F_2(s, \Pi, T) + (n_1\varpi_1 s - n_2\varpi_2)\,\Phi_2(\Pi, T) < 0. \end{cases}$$

Désignons par $f(s, \Pi, T)$ le premier membre de l'inégalité (23). Nous aurons

$$\frac{\partial f(s, \Pi, T)}{\partial s} = - n_1\varpi_1 \left[\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} + F_2(s, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T\right],$$

ou bien, à cause de l'identité

$$\frac{\partial F_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s\frac{\partial F_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

$$\frac{\partial f(s, \Pi, T)}{\partial s} = n_1\varpi_1[\Phi_2(\Pi, T) - F_2(s, \Pi, T)].$$

Soit $\sigma(\Pi, T)$ la valeur de s qui vérifie l'égalité

$$(24)\qquad F_2(\sigma, \Pi, T) - \Phi_2(\Pi, T) = 0.$$

Si nous nous souvenons que $F_2(s, \Pi, T)$ croît avec s, nous voyons sans peine que $\frac{\partial f(s, \Pi, T)}{\partial s}$ est positif pour toute valeur de s inférieure à $\sigma(\Pi, T)$ et négatif pour toute valeur de s supérieure à $\sigma(\Pi, T)$; $f(s, \Pi, T)$ est donc maximum (Π et T ayant des valeurs données) lorsque $s = \sigma(\Pi, T)$; pour que l'égalité (24) soit vérifiée quel que soit s, il faut et il suffit que l'on ait

$$\begin{aligned}(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 F(\sigma, \Pi, T) - n_1\varpi_1\sigma F_2(\sigma, \Pi, T) \\ + (n_1\varpi_1\sigma - n_2\omega_2)\,\Phi_2(\Pi, T) < 0,\end{aligned}$$

σ étant donné par l'égalité (24), ou bien encore

$$(25)\quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 F_1(\sigma, \Pi, T) - n_2\varpi_2 F_2(\sigma, \Pi, T) < 0,$$

σ étant toujours donné par l'égalité (24).

Supposons la pression Π maintenue constante; les températures T pourront se ranger en trois catégories :

1° Les températures T, pour lesquelles on a

$$\begin{aligned}(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,G(\Pi, T) - n_1\varpi_1 F_1[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] \\ - n_2\varpi_2 F_2[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] < 0.\end{aligned}$$

A ces températures, l'hydrate solide ne peut engendrer aucune trace de dissolution.

2° Les températures T, pour lesquelles on a

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,G(\Pi, T) - n_1\varpi_1\,F_1[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] \\ - n_2\varpi_2\,F_2[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] > 0.$$

A ces températures, l'hydrate solide donnera une certaine quantité de dissolution.

3° La température limite T, pour laquelle on a

$$(26)\quad \left\{ \begin{aligned} &(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,G(\Pi, T) - n_1\varpi_1\,F_1[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] \\ &\qquad - n_2\varpi_2\,F_2[\sigma(\Pi, T), \Pi, T] = 0. \end{aligned} \right.$$

Cette température est la température, déterminée par M. Bakhuis Roozboom, où la dissolution apparaît dans un système formé d'hydrate solide et d'acide bromhydrique gazeux, maintenu sous la pression Π.

Ainsi, la relation entre ce *point de liquéfaction* et la pression est donnée par l'égalité (26); mais, si l'on observe que $\sigma(\Pi, T)$ est défini par l'égalité (24), on voit que la relation (26) n'est pas autre chose que la relation que l'on obtient en éliminant s entre les deux équations (18), ce qui démontre la proposition que nous avons énoncée.

Tout ce que nous venons de dire est rigoureux; *négligeons maintenant les volumes spécifiques de l'hydrate solide et de la dissolution en comparaison du volume spécifique de l'acide bromhydrique gazeux;* cette approximation nous permettra de regarder les quantités $G(\Pi, T)$, $F_1(s, \Pi, T)$, $F_2(s, \Pi, T)$ comme indépendantes de la pression Π, et de remplacer les égalités (18) par les égalités

$$(27)\quad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,G(T) - n_1\varpi_1\,F_1(s, T) - n_2\varpi_2\,F_2(s, T) = 0,$$

$$(28)\quad F_2(s, T) = \Phi_2(\Pi, T).$$

L'égalité (27) détermine, à chaque température, la concentration de la dissolution que le système renferme au moment de l'équilibre; cette concentration varie avec la température, suivant la loi qui a été étudiée en détail aux § I et II. Une fois cette concen-

tration connue, l'égalité (28) fixe, à chaque température, la tension de l'acide bromhydrique gazeux.

Nous savons qu'à chaque température T inférieure à une certaine limite Θ, l'équation (27) fait correspondre, en général et *au plus,* deux valeurs $s_1(T)$ et $s_2(T)$ de la concentration; à la température Θ, ces deux valeurs deviennent égales entre elles et à $\frac{n_2\varpi_2}{n_1\omega_1}$; aux températures supérieures à Θ, l'équation (27) ne peut être vérifiée.

A une valeur donnée de la température T et à une valeur donnée de la concentration s, l'égalité (28) fait correspondre, en général et *au plus*, une et une seule valeur $\Pi = p_2(s, T)$ de la pression, valeur d'autant plus grande que s a une valeur plus élevée; on le démontre sans peine en remarquant que $\frac{\partial \Phi_2(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ est égal au volume spécifique $V_2(\Pi, T)$ de l'acide bromhydrique gazeux sous la pression Π, à la température T, volume qui est essentiellement positif.

Si l'on compare ces divers résultats, on parvient aisément aux propositions suivantes :

Aux températures T *inférieures à la température* Θ, *les équations* (27) *et* (28) *détermineront, en général et* AU PLUS, *deux valeurs* $\Pi = \mathfrak{P}_1(T)$ *et* $\Pi = \mathfrak{P}_2(T)$ *de la pression; la moins élevée correspond à un état d'équilibre où la dissolution est moins riche en acide bromhydrique que l'hydrate; la plus élevée correspond à un état d'équilibre où la dissolution est plus riche en acide bromhydrique que l'hydrate.*

A la température Θ, *les deux tensions* $\mathfrak{P}_1(T)$ *et* $\mathfrak{P}_2(T)$ *deviennent égales entre elles et égales à la valeur* $p(\psi, \Theta)$ *que prend, à la température* Θ, *la tension de vapeur d'une dissolution dont la concentration est constamment* $\psi = \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}$.

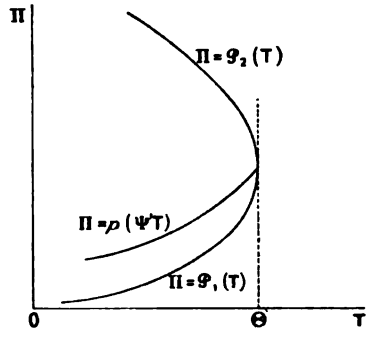
Aux températures supérieures à Θ, *il n'y a plus aucun état d'équilibre.*

Les trois courbes $\Pi = \mathfrak{P}_1(T)$, $\Pi = \mathfrak{P}_2(T)$, $\Pi = p(\psi, T)$ se rencontrent donc en un même point, d'abscisse Θ, comme l'indique la *fig.* 7.

L'égalité (27), différentiée, donne

$$(29)\quad \left\{\begin{aligned} &(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{dG(T)}{dT}-n_1\varpi_1\frac{\partial F_1(\mathcal{S},T)}{\partial T}-n_2\varpi_2\frac{\partial F_2(\mathcal{S},T)}{\partial T}\\ &\qquad-\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1(\mathcal{S},T)}{\partial \mathcal{S}}+n_2\varpi_2\frac{\partial F_2(\mathcal{S},T)}{\partial \mathcal{S}}\right]\frac{d\mathcal{S}(T)}{dT}=0.\end{aligned}\right.$$

Fig. 7.



De même, l'égalité (28), différentiée, donne

$$(30)\quad \frac{\partial F_2(\mathcal{S},T)}{\partial \mathcal{S}}\frac{d\mathcal{S}(T)}{dT}=V_2(\mathfrak{P},T)\frac{d\mathfrak{P}(T)}{dT}+\frac{\partial \Phi_2(\mathfrak{P},T)}{\partial T}-\frac{\partial F_2(\mathcal{S},T)}{\partial T}.$$

Mais nous avons

$$(31)\qquad \frac{\partial F_1(\mathcal{S},T)}{\partial \mathcal{S}}+\mathcal{S}(T)\frac{\partial F_2(\mathcal{S},T)}{\partial \mathcal{S}}=0.$$

Si nous désignons par $A(T)$ la chaleur de dissolution de l'hydrate en solution saturée, à la température T, nous aurons

$$(32)\quad \left\{\begin{aligned} &(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)A(T)\\ &\quad=\frac{T}{E}\left[(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{dG(T)}{dT}-n_1\varpi_1\frac{\partial F_1(\mathcal{S},T)}{\partial T}-n_2\varpi_2\frac{\partial F_2(\mathcal{S},T)}{\partial T}\right].\end{aligned}\right.$$

Les égalités (29), (31) et (32) donnent l'égalité

$$(33)\quad (n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{E}{T}A(T)+[n_1\varpi_1\mathcal{S}(T)-n_2\varpi_2]\frac{\partial F_2(\mathcal{S},T)}{\partial \mathcal{S}}\frac{d\mathcal{S}(T)}{dT}=0.$$

D'autre part, si nous désignons par $\lambda(s,T)\delta m_2$ la quantité de chaleur absorbée lorsqu'une masse δm_2 d'acide bromhydrique, dissous dans une solution de concentration s, repasse à l'état gazeux

à la température T, sous une pression $p(s, T)$, nous aurons

$$\frac{E}{T}\lambda(\mathcal{S}, T) = \frac{\partial F_2(\mathcal{S}, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(P, T)}{\partial T}.$$

Cette égalité transforme l'égalité (30) en

$$(34) \qquad \frac{\partial F_2(\mathcal{S}, T)}{\partial \mathcal{S}} \frac{d\mathcal{S}(T)}{dT} = V_2(\mathfrak{P}, T)\frac{d\mathfrak{P}(T)}{dT} - \frac{E}{T}\lambda(\mathcal{S}, T).$$

Les égalités (33) et (34) donnent

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} &[n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1\mathcal{S}(T)]\,V_2(\mathfrak{P}, T)\frac{d\mathfrak{P}(T)}{dT} \\ &\quad = \frac{E}{T}\left\{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Lambda(T) + [n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1\mathcal{S}(T)]\,\lambda(\mathcal{S}, T)\right\}. \end{aligned} \right.$$

Au voisinage de la température Θ, pour laquelle

$$n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1\mathcal{S}(T) = 0,$$

le second membre a le signe de $\mathfrak{L}(T)$, quantité positive dans tous les cas que l'expérience réalise; si l'on observe que l'on a

$$n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1\mathcal{S}_1(T) > 0,$$
$$n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1\mathcal{S}_2(T) < 0,$$

on voit qu'aux températures voisines de Θ, $\frac{d\mathfrak{P}_1(T)}{dT}$ sera positif, tandis que $\frac{d\mathfrak{P}_2(T)}{dT}$ sera négatif; pour $T = \Theta$, $\frac{d\mathfrak{P}_1(T)}{dT}$ sera égal à $+\infty$ et $\frac{d\mathfrak{P}_2(T)}{dT}$ à $-\infty$; les deux courbes $\Pi = \mathfrak{P}_1(T)$, $\Pi = \mathfrak{P}_2(T)$ se raccordent donc de manière à former une courbe unique, tangente à la droite $T = \Theta$. La disposition de ces deux courbes sera celle qu'indique la *fig.* 7.

Tous ces résultats sont conformes aux observations de M. Bakhuis Roozboom.

Si l'on applique à l'acide bromhydrique gazeux les lois relatives aux gaz parfaits, on pourra écrire

$$V_2(\mathfrak{P}, T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2}\frac{T}{\mathfrak{P}},$$

et l'égalité (35) deviendra

$$(36) \quad \frac{d\log\mathfrak{P}(T}{dT} = \frac{\alpha_2\varpi_2 E}{4\Sigma R}\frac{1}{T^2}\frac{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Lambda(T) + [n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1)\mathcal{S}(T)]\,\lambda(\mathcal{S}, T)}{n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1\mathcal{S}(T)}.$$

M. Van der Waals [1] avait proposé, sans indiquer la méthode qui l'avait guidé, la formule, peu différente de la formule (34),

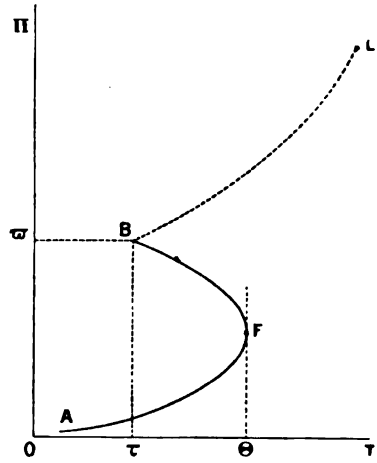
$$[n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1 \mathcal{S}(T)]\, V_2(\mathfrak{P}, T)\left[\frac{d\mathfrak{P}(T)}{dT} - \frac{\mathfrak{P}(T)}{T}\right]$$
$$= \frac{E}{T}\left\{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,\Lambda(T) + [n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1 \mathcal{S}(T)]\,\lambda(\mathcal{S}, T)\right\},$$

qui devient, par application des lois relatives aux gaz parfaits,

$$\frac{d}{dT}\log\frac{\mathfrak{P}(T)}{T}$$
$$= \frac{\alpha_2\varpi_2 E}{4\Sigma R}\,\frac{1}{T^2}\,\frac{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,\Lambda(T) + [n_2\varpi_2 + n_1\varpi_1 \mathcal{S}(T)]\,\lambda(\mathcal{S}, T)}{n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1 \mathcal{S}(T)}.$$

M. Bakhuis Roozboom, en déterminant par l'expérience la forme de la courbe $\Pi = \mathfrak{P}(T)$, a obtenu non seulement la branche AFB (*fig.* 8) dont toutes les propriétés s'accordent avec la théorie

Fig. 8.



précédente, mais encore une nouvelle branche BL, coupant la première en un point B, d'abscisse $\tau = -11^\circ,5$C. environ, et s'éle-

[1] J.-D. Van der Vaals, *Influence de la température sur la richesse en gaz d'une dissolution et sur l'équilibre entre des dissolutions gazeuses et des hydrates solides* (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. IV, p. 135; 1885).

vant jusqu'au point L où l'acide bromhydrique gazeux se condense à l'état liquide. Le long de cette courbe BL, la dissolution a une concentration supérieure à $\frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1}$, et *qui augmente avec la température.*

Ces résultats ne peuvent, ce me semble, s'accorder avec la théorie que si, le long de cette branche, les cristaux obtenus représentent un hydrate différent de celui que l'on obtient le long de la courbe AFB.

M. Bakhuis Roozboom a reconnu que l'hydrate solide déposé le long de la courbe BL avait encore la composition $HBr, 2H^2O$ de l'hydrate déposé le long de la courbe AFB. On serait alors conduit à admettre que l'hydrate $HBr\,2H^2O$ est dimorphe, qu'il peut se présenter sous deux formes cristallines distinctes, α et β, le passage de l'une de ces formes en l'autre pouvant s'effectuer d'une manière réversible à la température τ et sous la pression ϖ, τ et ϖ étant les coordonnées du point B.

Supposons que α soit la forme qui se dépose le long de la courbe AFB et β la forme qui se dépose le long de la courbe BL; soit $\Pi = \mathfrak{P}_3(T)$ l'équation de la courbe BL.

En tout point de la courbe FB, nous aurons

$$[n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1 \delta_2(T)]\, V_2(\mathfrak{P}_2, T)\frac{d\mathfrak{P}_2(T)}{dT}$$
$$= \frac{E}{T}\left\{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Lambda_\alpha(T) + [n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1\delta_2(T)]\,\lambda(\delta_2, T)\right\}.$$

En tout point de la courbe BL, nous aurons

$$[n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1 \delta_3(T)]\, V_2(\mathfrak{P}_3, T)\frac{d\mathfrak{P}_3(T)}{dT}$$
$$= \frac{E}{T}\left\{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Lambda_\beta(T) + [n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1\delta_3(T)]\,\lambda(\delta_3, T)\right\}.$$

Ces deux équations sont simultanément valables au point B, où l'on a

$$\delta_2(T) = \delta_3(T) = \delta(\tau),$$
$$\mathfrak{P}_2(T) = \mathfrak{P}_3(T) = \varpi.$$

Nous aurons donc, en ce point,

$$V_2(\varpi, \tau)\left[\frac{d\mathfrak{P}_3(\tau)}{d\tau} - \frac{d\mathfrak{P}_2(\tau)}{d\tau}\right] = \frac{E}{\tau}\,\frac{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}{n_2\varpi_2 - n_1\varpi_1\delta(\tau)}\,[\Lambda_\beta(\tau) - \Lambda_\alpha(\tau)].$$

Désignons par Q la quantité de chaleur absorbée lorsque l'unité de masse de l'hydrate passe, à la température τ et sous la pression ϖ, de la forme β à la forme α. Nous aurons

$$Q = \Lambda_\alpha(\tau) - \Lambda_\beta(\tau),$$

et la formule précédente devient

$$(36) \qquad V_2(\varpi, \tau)\left[\frac{d\mathcal{P}_3(\tau)}{d\tau} - \frac{d\mathcal{P}_2(\tau)}{d\tau}\right] = \frac{E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)}{n_1\varpi_1\delta(\tau) - n_2\varpi_2}\,\frac{Q}{\tau}.$$

Au point B, d'après les expériences de M. Bakhuis Roozboom, on a

$$\frac{d\mathcal{P}_2(\tau)}{d\tau} < 0,$$

$$\frac{d\mathcal{P}_3(\tau)}{d\tau} > 0,$$

$$n_1\varpi_1\delta(\tau) - n_2\varpi_2 > 0.$$

La quantité Q est donc positive, et le passage de l'hydrate de la forme β à la forme α a lieu avec absorption de chaleur. Les données expérimentales que nous devons à M. Bakhuis Roozboom permettraient un calcul au moins approximatif de la quantité Q, au moyen de l'équation (36).

Cette interprétation de la branche de courbe BL, observée par M. Bakhuis Roozboom, est indiquée ici sous toutes réserves. De nouvelles expériences seraient nécessaires pour élucider cette question.

NOTE.

Sur quelques formules analogues aux formules de G. Kirchhoff.

Nous avons vu (Chap. V, § II) que la chaleur de dilution d'une dissolution était l'excès de la chaleur de vaporisation de l'eau contenue dans la dissolution sur la chaleur de vaporisation de l'eau pure, ces deux chaleurs de vaporisation étant prises à la même température. Nous avons remarqué également que cette relation supposait l'exactitude de deux hypothèses approximatives :

1° Les volumes spécifiques de l'eau pure et de la dissolution sont négligeables;

2° La vapeur d'eau suit les lois relatives aux gaz parfaits.

On peut, moyennant des hypothèses analogues, établir des relations semblables, intéressantes pour la Mécanique chimique. La démonstration de ces relations, données en premier lieu par M. Hortsmann [1], puis par M. Moutier [2], repose sur deux lemmes que nous allons établir tout d'abord.

Soit, sous la pression constante Π, à la température T, $\Psi'(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse d'un certain corps. Soit

$$\psi(\Pi, T) = T\frac{\partial \Psi'(\Pi, T)}{\partial T} - \Psi'(\Pi, T). \tag{1}$$

Lemme I. — *Si le volume spécifique du corps considéré est négligeable, la fonction* $\psi(\Pi, T)$ *est sensiblement indépendante de la pression.*

---

(1) Hortsmann, *Ueber den zweiten Haupsatz der mechanischen Wärmetheorie und dessen Anwendung auf einigen Zersetzungserscheinungen* (*Ber. der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.* Supplément VIII, p. 112; 1872).

(2) J. Moutier, *Recherches sur les valeurs émises à la même température par un même corps sous deux états différents* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. I, p. 343; 1874).

L'égalité (1) donne, en effet,

$$\frac{\partial \psi(\Pi, T)}{\partial \Pi} = T \frac{\partial^2 \Psi'(\Pi, T)}{\partial \Pi \, \partial T} - \frac{\partial \Psi'(\Pi, T)}{\partial \Pi}.$$

Mais, si l'on désigne par $v(\Pi, T)$ le volume spécifique du corps considéré, on a

$$\frac{\partial \Psi'(\Pi, T)}{\partial \Pi} = v(\Pi, T),$$

en sorte que l'égalité précédente devient

$$(2) \qquad \frac{\partial \psi(\Pi, T)}{\partial \Pi} = T \frac{\partial v(\Pi, T)}{\partial T} - v(\Pi, T).$$

Si le volume spécifique $v(\Pi, T)$ est négligeable, on voit que $\frac{\partial \psi(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ l'est également, ce qui démontre le lemme énoncé.

Lemme II. — *Si le corps considéré suit sensiblement les lois relatives aux gaz parfaits, la fonction* $\psi(\Pi, T)$ *est sensiblement indépendante de la pression.*

Dans ce cas, en effet, on a

$$\Pi \, v(\Pi, T) = \frac{4 \Sigma R}{\alpha \varpi} T,$$

ϖ étant le poids moléculaire du gaz considéré et α son atomicité, en sorte que l'égalité (2) devient

$$\frac{\partial \psi(\Pi, T)}{\partial \Pi} = 0.$$

Faisons quelques applications des lemmes précédents.

Première application. — Un corps se présente, à la température T, sous deux états, 1 et 2, dont les volumes spécifiques sont négligeables. En outre, à la même température, il fournit une vapeur 3 qui suit sensiblement les lois relatives aux gaz parfaits; P_1, P_2 sont les tensions de vapeur des états 1 et 2.

Si, sous la pression arbitraire Π, à la température T, l'unité de masse du corps passe de l'état 1 à l'état 2, elle dégage une quantité de chaleur λ_{12}. Souvenons-nous qu'une transformation infiniment petite, accomplie à température constante et sous pression constante, dégage une quantité de chaleur dQ donnée par l'égalité

$$E \, dQ = \delta \left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi \right);$$

Φ désignant le potentiel thermodynamique total du système, et nous trouverons sans peine l'égalité

$$(3) \qquad E\lambda_{12} = \psi_2(\Pi, T) - \psi_1(\Pi, T).$$

Soient L_1, L_2 les chaleurs de vaporisation des états 1 et 2, à la température T. Nous aurons de même

$$(4) \qquad \begin{cases} EL_1 = \psi_1(P_1, T) - \psi_3(P_1, T), \\ EL_2 = \psi_2(P_2, T) - \psi_3(P_2, T). \end{cases}$$

Mais le lemme I permet d'écrire

$$\psi_1(P_1, T) = \psi_1(\Pi, T),$$
$$\psi_2(P_2, T) = \psi_2(\Pi, T).$$

Le lemme II permet d'écrire

$$\psi_3(P_1, T) = \psi_3(P_2, T).$$

Les égalités (3) et (4) donnent donc

$$(5) \qquad \lambda_{12} = L_2 - L_1.$$

La quantité de chaleur dégagée lorsque l'unité de masse du corps passe de l'état 1 à l'état 2 est l'excès de la chaleur de vaporisation de l'état 2 sur la chaleur de vaporisation de l'état 1.

La loi de Clapeyron et Clausius donne

$$L_1 = \frac{T}{E}[v_3(P_1, T) - v_1(P_1, T)]\frac{dP_1}{dT},$$
$$L_2 = \frac{T}{E}[v_3(P_2, T) - v_2(P_2, T)]\frac{dP_2}{dT},$$

ou bien, en négligeant les volumes spécifiques v_1 et v_2 et en appliquant à la vapeur les lois relatives aux gaz parfaits,

$$L_1 = \frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi E} T^2 \frac{d\log P_1}{dT},$$
$$L_2 = \frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi E} T^2 \frac{d\log P_2}{dT},$$

en sorte que l'égalité (4) devient

$$(6) \qquad \lambda_{12} = \frac{4\Sigma R}{\alpha\varpi E} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{P_2}{P_1}.$$

M. J. Moutier a employé cette formule [1] pour calculer la chaleur que dégage le phosphore blanc liquide en se transformant en phosphore rouge; les tensions de vapeur du phosphore blanc liquide et du phosphore rouge lui étaient fournies par les observations de MM. Troost et Hautefeuille; il a obtenu pour λ_{12} une valeur qui s'accordait avec les observations de M. Hittorff.

Seconde application. — Soient ϖ_1 le poids moléculaire de l'eau et ϖ_2 le poids moléculaire d'un certain sel anhydre; un hydrate 3 est formé de n_1 molécules d'eau et de n_2 molécules de sel anhydre. Lorsque, sous une pression arbitraire Π, à la température T, l'unité de masse de l'hydrate se forme aux dépens de l'eau *liquide* et du sel anhydre, une quantité de chaleur λ est dégagée. Cette *chaleur de formation de l'hydrate* est donnée par l'égalité

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned} &E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda \\ &\quad = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\psi_3(\Pi, T) - n_1\varpi_1\psi_1(\Pi, T) - n_2\varpi_2\psi_2(\Pi, T). \end{aligned}\right.$$

Soit P la tension de la vapeur d'eau à la température T, vapeur que nous désignerons par l'indice 4; soit L la chaleur de vaporisation de l'eau à la température T; nous aurons

$$(8)\qquad EL = \psi_1(P, T) - \psi_4(P, T).$$

Soit p la tension de dissociation de l'hydrate à la température T; soit l la chaleur de dissociation à la même température; nous aurons

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned} &E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)l \\ &\quad = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\psi_3(p, T) - n_1\varpi_1\psi_4(p, T) - n_2\varpi_2\psi_2(p, T). \end{aligned}\right.$$

Mais le lemme I permet d'écrire

$$\begin{aligned} \psi_1(\Pi, T) &= \psi_1(P, T), \\ \psi_2(\Pi, T) &= \psi_2(p, T), \\ \psi_3(\Pi, T) &= \psi_3(p, T). \end{aligned}$$

Le lemme II permet d'écrire

$$\psi_4(P, T) = \psi_4(p, T).$$

Les égalités (7), (8) et (9) donnent donc

$$(10)\qquad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)l - n_1\varpi_1 L.$$

---

[1] J. Moutier, *loc. cit.*

D'ailleurs, la loi de Clapeyron et Clausius donne

$$L = \frac{T}{E}[v_4(P, T) - v_1(P, T)]\frac{dP}{dT},$$

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)l$$
$$= \frac{T}{E}[n_1\varpi_1 v_4(p, T) + n_2\varpi_2 v_2(p, T) - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)v_3(p, T)]\frac{dp}{dT},$$

ou bien, en négligeant les volumes spécifiques v_1, v_2, v_3 et en appliquant à la vapeur d'eau les lois relatives aux gaz parfaits,

$$L = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1 E}T^2\frac{d\log P}{dT},$$

$$(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)l = n_1\varpi_1\frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1 E}T^2\frac{d\log p}{dT},$$

en sorte que l'égalité (10) devient

$$(11)\qquad (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\lambda = \frac{n_1}{\alpha_1}\frac{4\Sigma R}{E}T^2\frac{d}{dT}\log\frac{p}{P}.$$

M. Frowein a soumis cette formule au contrôle de l'expérience [1].

---

[1] FROWEIN, *Die Dissociation krystallwasserhaltiger Salze* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, p. 5).

Dans un précédent travail [*], nous avons été amené, par une faute de calcul, à contester la formule de (11) et à lui en substituer une autre qui n'est pas exacte. La formule que nous avons proposée se montre d'ailleurs équivalente à celle de M. Frowein dans tous les cas étudiés. Nous avons montré que l'accord de ces deux formules entraînait certaines conséquences qui demeurent exactes.

[*] P. DUHEM, *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits* (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, t. II, n° 8, p. 201).

TABLE DES MATIÈRES.

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I. — GÉNÉRALITÉS 3

§ I. Rappel de quelques formules 3
§ II. Énoncé d'une loi approchée 6
§ III. Application de la loi précédente aux phénomènes osmotiques 10
§ IV. Solutions diluées 11
§ V. Loi de Gay-Lussac pour les corps dissous (loi de Van't Hoff) 14

CHAPITRE II. — DISSOLUTION DES SELS 19

§ I. Dissolutions saturées et non saturées 29
§ II. Déplacement de l'équilibre par la pression 23
§ III. Déplacement de l'équilibre par la température 26
§ IV. Chaleur de dilution et chaleur de dissolution en général 29
§ V. Relation entre la chaleur de dilution et la pression osmotique 32
§ VI. Formule de M. H. Le Chatelier 34
§ VII. Chaleur spécifique d'une dissolution 36

CHAPITRE III. — CONGÉLATION DES DISSOLVANTS 39

§ I. Abaissement du point de congélation d'une dissolution 39
§ II. Points de congélation de deux dissolutions isotoniques 46
§ III. Le point de congélation et le poids moléculaire 49
§ IV. Le point de congélation et la loi de M. J.-H. Van't Hoff 50
§ V. La loi de Deluc 53

CHAPITRE IV. — VAPORISATION DES DISSOLVANTS 68

§ I. Tension de la vapeur émise par une dissolution 68
§ II. Loi de Von Babo et loi de Wüllner 75
§ III. Abaissement de la tension de vapeur et poids moléculaire 79
§ IV. Abaissement de la tension de vapeur et abaissement du point de congélation 83
§ V. Tension de vapeur d'une dissolution et phénomènes osmotiques 84

CHAPITRE V. — CHALEUR DE DILUTION ET CHALEUR DE DISSOLUTION 88

§ I. Chaleur de dilution 88
§ II. Autre démonstration de la formule de G. Kirchhoff 91
§ III. Chaleur de dissolution 95
§ IV. Formules de G. Kirchhoff 97

Pages

§ V. Corps solubles en toute proportion..... 104
§ VI. Chaleur spécifique d'une dissolution..... 107
§ VII. Cas des corps miscibles en toute proportion..... 110

CHAPITRE VI. — FORMATION D'HYDRATES..... 112

§ I. Courbe de solubilité d'un hydrate; point d'arrêt de la courbe..... 112
§ II. Courbe de solubilité de l'hydrate (suite); stabilité et déplacement de l'équilibre..... 116
§ III. Hydrates de gaz. Expériences de M. Bakhuis Roozboom. Formule de M. Van der Waals..... 121

NOTE. — SUR QUELQUES FORMULES ANALOGUES AUX FORMULES DE G. KIRCHHOFF..... 131

TABLE DES MATIÈRES..... 136

20046 Paris — Impr. GAUTHIER-VILLARS ET FILS quai des Grands-Augustins, 55.

TRAVAUX ET MÉMOIRES DES FACULTÉS DE LILLE

TOME I

N° 1. — Paul Painlevé : *Transformation des fonctions* V (x, y, z) *qui satisfont à l'équation* $\Delta V = 0$. 1 fr. 75

N° 2. — Pierre Duhem : *Des corps diamagnétiques.* 3 fr. 50

N° 3. — Paul Fabre. *Le Polyptyque du chanoine Benoit* — Etude sur un Manuscrit de la Bibliothèque de Cambrai — avec une reproduction en phototypie sur papier de Hollande. 3 fr. 50

N° 4. — A. & P. Buisine : *La Cire des Abeilles* (Analyse et falsifications). 4 fr.

N° 5. — Pierre Duhem : *Sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux* (avec figures). 3 fr. 50

TOME II

N° 6. — C. Eg. Bertrand : *Remarques sur le Lépidodendron Hartcourtii de Witham* (avec planches). 10 fr.

N° 7. — Etienne Bartin : *Études sur le régime dotal.* 3 fr.

N° 8. — P. Duhem : *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits.* 6 fr.

N° 9. — Paul Hallez : *Morphogénie générale et affinités des Turbellariés.* 2 fr.

TOME III

N° 10. — Médéric Dufour : *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec.* (1re Série). 4 fr.

N° 11. — P. Duhem : *Dissolutions et mélanges.* 1er Mémoire : *Équilibre et mouvement des fluides mélangés.* 4 fr. 50

N° 12. — P. Duhem : *Dissolutions et mélanges.* 2e Mémoire : *Propriétés physiques des dissolutions.*

N° 13. — P. Duhem : *Dissolutions et mélanges.* 3e Mémoire : *Les mélanges doubles.* (Sous presse).

N° 14. — Médéric Dufour : *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec.* (2e Série). 2 fr. 50

Atlas n° 1. — F. Tourneux : *Atlas d'embryologie des organes génitaux urinaires.* 40 fr.

EN PRÉPARATION :

Painlevé. — *Les principes de la Mécanique.*

BULLETIN DES FACULTÉS DE LILLE (1re, 2e et 3e années)

13

UNIVERSITÉ DE FRANCE

LSoc1636.10

TRAVAUX & MÉMOIRES

DES

FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 13.

P. DUHEM. — DISSOLUTIONS & MÉLANGES

Troisième Mémoire : LES MÉLANGES DOUBLES

LILLE

AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1894

EN VENTE

à LILLE, à La Librairie Générale, rue Faidherbe, 11 et 13.

à PARIS, chez : Gauthier-Villars et Fils, 55, quai des Gds-Augustins.

— Alph. Picard, rue Bonaparte, 82.

— à La Librairie du Recueil Général des Lois et des Arrêts. — L. Larose et Forcel, editeurs, 22, rue Soufflot.

UNIVERSITÉ DE FRANCE

TRAVAUX & MÉMOIRES
DES
FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 13.

P. DUHEM. — DISSOLUTIONS & MÉLANGES

Troisième Mémoire : LES MÉLANGES DOUBLES

LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1894

122/2.70

L'Univ. de Lille

Le Conseil Général des Facultés de Lille a ordonné l'impression de ce mémoire, le 26 Avril 1893.

L'impression a été achevée, chez GAUTHIER-VILLARS & FILS, *le 5 Janvier 1894.*

DISSOLUTIONS ET MÉLANGES

TROISIÈME MÉMOIRE :

LES MÉLANGES DOUBLES

PAR

P. DUHEM

Chargé d'un Cours complémentaire de Physique mathématique et de Cristallographie à la Faculté des Sciences de Lille.

TRAVAUX ET MÉMOIRES DES FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 13.

LILLE

AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1894

DISSOLUTIONS ET MÉLANGES.

TROISIÈME MÉMOIRE.

LES MÉLANGES DOUBLES,

Par M. P. DUHEM,

Chargé d'un Cours complémentaire de Physique mathématique
et de Cristallographie à la Faculté des Sciences de Lille.

CHAPITRE I.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉLANGES DOUBLES.

§ I. — Définition d'un mélange double.

Considérons un sel solide en présence d'une dissolution de ce sel; ou bien une dissolution en présence du solide que le dissolvant donne en se congelant; ou bien encore un mélange dont l'un des composants est volatil en présence de la vapeur de ce composant. Dans chacun de ces cas, l'espace occupé par le système se divise en deux régions : l'une est remplie par un mélange, l'autre par un composant de ce mélange. C'est aux propriétés de semblables systèmes qu'a été consacré le Mémoire précédent.

Considérons maintenant un mélange de liquides volatils en présence de la vapeur mixte qu'il fournit; ou bien encore les deux couches de composition différente en lesquelles se partage un mélange d'éther et d'eau. Ici, l'espace occupé par le système se partage en deux régions : chacune de ces deux régions est occupée par un mélange des deux corps qui composent le système; mais

ces deux mélanges ont des propriétés différentes. Nous dirons alors que nous avons affaire à un *mélange double*.

C'est à l'étude des mélanges doubles qu'est consacré le présent Mémoire.

§ II. — Conditions d'équilibre.

Prenons une masse déterminée d'éther, et versons-y des quantités d'eau graduellement croissantes; l'eau se mélange tout d'abord à l'éther de manière à former un fluide homogène; mais lorsque la masse d'eau ajoutée devient égale à une fraction déterminée de la masse d'éther (0,035 environ à la température ordinaire) le phénomène change de caractère; le mélange cesse d'être homogène; il se sépare en deux couches dont la concentration demeure indépendante, à une température donnée, des quantités d'eau ajoutées; la couche supérieure, la plus riche en éther, renferme environ 0,035 d'eau; la couche inférieure renferme une proportion d'eau beaucoup plus grande. Lorsqu'on ajoute de l'eau au système, la masse de la couche supérieure diminue et la masse de la couche inférieure augmente, sans que la composition de chacune d'elles varie. Si l'on continue à faire croître sans limite la proportion d'eau ajoutée au système, il arrive un moment où la couche supérieure finit par disparaître et où la couche inférieure demeure seule; dès lors, on peut ajouter de l'eau en telle quantité que l'on veut sans troubler l'homogénéité du mélange.

En partant de l'eau pure et en y ajoutant des quantités graduellement croissantes d'éther, on observe les mêmes effets en ordre inverse.

Cherchons les conditions d'équilibre d'un mélange d'eau et d'éther. La couche inférieure renferme une masse M_1 d'éther et une masse M_2 d'eau; sous la pression Π, à la température T, son potentiel thermodynamique est

$$\mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T).$$

La couche supérieure renferme une masse m_1 d'éther et une masse m_2 d'eau; ces deux masses peuvent fort bien se trouver dans un état physique différent des deux masses M_1, M_2 qui forment la couche inférieure; en sorte que, sous la pression Π, à la tempé-

rature T, la couche supérieure admet un potentiel thermodynamique

$$h(m_1, m_2, \Pi, T),$$

h pouvant être une fonction analytique différente de la fonction $\mathfrak{H}$.

La fonction $\mathfrak{H}$ est homogène et du premier degré en M_1, M_2, tandis que la fonction h est homogène et du premier degré en m_1, m_2; si donc nous posons

$$(1) \qquad S = \frac{M_2}{M_1}, \qquad s = \frac{m_2}{m_1},$$

nous pouvons écrire

$$(2) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_1} = F_1(S, \Pi, T), \\ \dfrac{\partial \mathfrak{H}(M_1, M_2, \Pi, T)}{\partial M_2} = F_2(S, \Pi, T). \end{cases}$$

$$(2\ bis) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial h(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1} = f_1(s, \Pi, T), \\ \dfrac{\partial h(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_2} = f_2(s, \Pi, T). \end{cases}$$

Si, sous la pression constante Π, à la température T, le système éprouve une modification infiniment petite quelconque, son potentiel thermodynamique augmente de

$$\begin{aligned} \delta\Phi = \ & f_1(s, \Pi, T)\,\delta m_1 + f_2(s, \Pi, T)\,\delta m_2 \\ & + F_1(S, \Pi, T)\,\delta M_1 + F_2(S, \Pi, T)\,\delta M_2. \end{aligned}$$

Pour que le système soit en équilibre, il faut et il suffit que toutes les modifications virtuelles dont il est susceptible vérifient la condition

$$(3) \qquad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T)\,\delta m_1 + f_2(s, \Pi, T)\,\delta m_2 \\ + F_1(S, \Pi, T)\,\delta M_1 + F_2(S, \Pi, T)\,\delta M_2 \geqq 0. \end{cases}$$

Si le mélange est formé de deux couches, les quatre variations δm_1, δm_2, δM_1, δM_2 sont assujetties seulement aux relations

$$\delta m_1 + \delta M_1 = 0,$$
$$\delta m_2 + \delta M_2 = 0,$$

en sorte que la condition (3) se réduit à l'égalité

$$\begin{aligned} & [F_1(S, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T)]\,\delta M_1 \\ & + [F_2(S, \Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)]\,\delta M_2 = 0, \end{aligned}$$

où δM_1, δM_2 sont arbitraires; ou, ce qui revient au même, aux égalités

$$(4)\qquad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T). \end{cases}$$

Telles sont les conditions d'équilibre que l'on déduirait immédiatement des lois posées par M. Gibbs.

Les égalités (4) déterminent les concentrations s et S en fonction de la pression Π et de la température T; ces équations, résolues par rapport à s et à S, peuvent s'écrire

$$(5)\qquad \begin{cases} s = s(\Pi, T), \\ S = S(\Pi, T). \end{cases}$$

Ainsi, *à une température donnée, sous une pression déterminée, les deux couches en équilibre ont des concentrations déterminées, indépendantes des masses d'eau et d'éther que renferme le système.*

Les masses d'eau et d'éther que renferme chacune des deux couches sont déterminées de la manière suivante :

Soient $\mathfrak{M}_1$ la masse totale d'éther et $\mathfrak{M}_2$ la masse totale d'eau que le système renferme, nous aurons

$$(6)\qquad \begin{cases} m_1 + M_1 = \mathfrak{M}_1, \\ m_2 + M_2 = \mathfrak{M}_2, \\ m_1 s(\Pi, T) - m_2 = 0, \\ M_1 S(\Pi, T) - M_2 = 0. \end{cases}$$

L'équilibre, défini par les égalités (4), est un équilibre stable. On a, en effet,

$$\delta^2\Phi = \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s}\delta s\,\delta m_1 + \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}\delta s\,\delta m_2 + \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S}\delta S\,\delta M_1 + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}\delta S\,\delta M_2.$$

D'autre part, on a

$$\delta s = \frac{1}{m_1}(\delta m_2 - s\,\delta m_1),$$

$$\delta S = \frac{1}{M_1}(\delta M_2 - S\,\delta M_1),$$

relations qui, jointes aux égalités

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s\,\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S\,\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0,$$

permettent d'écrire

$$\delta^2\Phi = \frac{1}{m_1}\,\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}(\delta m_2 - s\,\delta m_1)^2 + \frac{1}{M_1}\,\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}(\delta M_2 - S\,\delta M_1)^2.$$

Comme l'on a

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0, \qquad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} > 0,$$

on voit que l'on a

$$\delta^2\Phi > 0,$$

ce qui vérifie le théorème énoncé.

§ III. — Déplacement de l'équilibre par les variations de température.

Supposons la pression Π maintenue constante, et cherchons comment les deux fonctions $s(\Pi, T)$, $S(\Pi, T)$ varient avec la température T.

Ces fonctions sont définies par les égalités (4) qui, différentiées, donnent

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s}\,\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T}$$
$$= \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S}\,\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial T},$$

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}\,\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial T}$$
$$= \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S}\,\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T}.$$

Si nous tenons compte des identités

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s\,\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S\,\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0,$$

les égalités précédentes permettent d'écrire

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned}
&[S(\Pi,T)-s(\Pi,T)]\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}\frac{\partial s(\Pi,T)}{\partial T}\\
&\quad=\frac{\partial F_1(S,\Pi,T)}{\partial T}+S\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial T}-\frac{\partial f_1(s,\Pi,T)}{\partial T}-S\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial T},\\
&[s(\Pi,T)-S(\Pi,T)]\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial S}\frac{\partial S(\Pi,T)}{\partial T}\\
&\quad=\frac{\partial f_1(s,\Pi,T)}{\partial T}+s\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial T}-\frac{\partial F_1(S,\Pi,T)}{\partial T}-s\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial T}.
\end{aligned}\right.$$

Transformons les seconds membres de ces égalités (7).

Considérons séparément l'unité de masse de chacun des corps 1 et 2, pris à l'état de pureté, soit sous la forme liquide, soit sous la forme gazeuse; le choix est indifférent, mais ce choix une fois fait, il faut s'y tenir au cours d'une même question; pour ne rien préjuger de ce choix, nous nommerons *forme normale* la forme choisie.

Soient donc, sous la pression Π, à la température T, $\Psi'_1(\Pi,T)$, $\Psi'_2(\Pi,T)$, le potentiel thermodynamique de masse de chacun des corps 1 et 2 à l'état normal.

Posons

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned}
\chi&=\frac{T}{E}\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}+S\frac{\partial F_2}{\partial T}-\frac{\partial f_1}{\partial T}-S\frac{\partial f_2}{\partial T}\right),\\
X&=\frac{T}{E}\left(\frac{\partial f_1}{\partial T}+s\frac{\partial f_2}{\partial T}-\frac{\partial F_1}{\partial T}-s\frac{\partial F_2}{\partial T}\right).
\end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (4), nous pourrons écrire

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned}
E\chi=\;&T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}+S\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)-(F_1+SF_2)-T\left(\frac{\partial\Psi'_1}{\partial T}+S\frac{\partial\Psi'_2}{\partial T}\right)+(\Psi'_1+S\Psi'_2)\\
&-T\left(\frac{\partial f_1}{\partial T}+s\frac{\partial f_2}{\partial T}\right)+(f_1+sf_2)+T\left(\frac{\partial\Psi'_1}{\partial T}+s\frac{\partial\Psi'_2}{\partial T}\right)-(\Psi'_1+s\Psi'_2)\\
&-(S-s)\left(T\frac{\partial f_2}{\partial T}-f_2-T\frac{\partial\Psi'_2}{\partial T}+\Psi'_2\right),\\
EX=\;&T\left(\frac{\partial f_1}{\partial T}+s\frac{\partial f_2}{\partial T}\right)-(f_1+sf_2)-T\left(\frac{\partial\Psi'_1}{\partial T}+s\frac{\partial\Psi'_2}{\partial T}\right)+(\Psi'_1+s\Psi'_2)\\
&-T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}+S\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)+(F_1+SF_2)+T\left(\frac{\partial\Psi'_1}{\partial T}+S\frac{\partial\Psi'_2}{\partial T}\right)-(\Psi'_1+S\Psi'_2)\\
&-(s-S)\left(T\frac{\partial F_2}{\partial T}-F_2-T\frac{\partial\Psi'_2}{\partial T}+\Psi'_2\right),
\end{aligned}\right.$$

On prend, sous la forme normale, des masses M_1, M_2 des corps

1 et 2 à l'état de pureté, ces masses étant telles que $\frac{M_2}{M_1} = S$. On les mélange sous la pression Π, à la température T, de manière à former un fluide unique dont l'état corresponde aux fonctions F_1, F_2. Soit $(M_1 + M_2)\,Q(S, \Pi, T)$ la quantité de chaleur dégagée. Nous trouverons sans peine

$$\begin{aligned} E(M_1 + M_2)\,Q = \quad & M_1\left(T\frac{\partial F_1}{\partial T} - F_1 - T\frac{\partial \Psi'_1}{\partial T} - \Psi'_1\right) \\ & + M_2\left(T\frac{\partial F_2}{\partial T} - F_2 - T\frac{\partial \Psi'_2}{\partial T} - \Psi'_2\right) \end{aligned}$$

ou bien

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} E(1+S)\,Q = T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T} + S\frac{\partial F_2}{\partial T}\right) - (F_1 + SF_2) \\ - T\left(\frac{\partial \Psi'_1}{\partial T} + S\frac{\partial \Psi'_2}{\partial T}\right) + \Psi'_1 + S\Psi'_2. \end{aligned} \right.$$

On prend, sous la forme normale, des masses m_1, m_2, des corps 1 et 2 à l'état de pureté, ces masses étant telles que $\frac{m_2}{m_1} = s$. On les mélange sous la pression Π, à la température T, de manière à former un fluide unique dont l'état corresponde aux fonctions f_1, f_2. Soit $(m_1 + m_2)\,q(s, \Pi, T)$ la quantité de chaleur dégagée. Nous aurons de même

$$(10\,bis) \quad \left\{ \begin{aligned} E(1+s)\,q = T\left(\frac{\partial f_1}{\partial T} + s\frac{\partial f_2}{\partial T}\right) - (f_1 + sf_2) \\ - T\left(\frac{\partial \Psi'_1}{\partial T} + s\frac{\partial \Psi'_2}{\partial T}\right) + \Psi'_1 + s\Psi'_2. \end{aligned} \right.$$

On prend une masse δM_2 du fluide 2 sous la forme normale; on l'unit, sous la pression Π, à la température T, au premier mélange. Soit $L_2(S, \Pi, T)\,\delta M_2$ la quantité de chaleur dégagée. On trouve sans peine

$$(11) \qquad EL_2 = T\frac{\partial F_2}{\partial T} - F_2 - T\frac{\partial \Psi'_2}{\partial T} + \Psi'_2.$$

On prend une masse δm_2 du fluide 2 sous la forme normale; sous la pression Π, à la température T, on l'unit au second mélange. Soit $l_2(s_2, \Pi, T)\,\delta m_2$ la quantité de chaleur dégagée. On a de même

$$(11\,bis) \qquad El_2 = T\frac{\partial f_2}{\partial T} - f_2 - T\frac{\partial \Psi'_2}{\partial T} + \Psi'_2.$$

Les égalités (9), (10), (10 *bis*), et (11) et (11 *bis*) donnent

$$(12)\qquad \begin{cases} \chi = (1+S)Q - (1+s)\,q - (S-s)\,l_2, \\ X = (1+s)\,q - (1+S)Q - (s-S)\,L_2. \end{cases}$$

Les égalités (7), (8) et (12) donnent alors

$$(13)\qquad \begin{cases} \dfrac{T}{E}(S-s)\dfrac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}\,\dfrac{\partial s(\Pi,T)}{\partial T} \\ \quad = (1+S)\,Q(S,\Pi,T) - (1+s)\,q(s,\Pi,T) - (S-s)\,l_2(s,\Pi,T), \\ \dfrac{T}{E}(s-S)\dfrac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial S}\,\dfrac{\partial S(\Pi,T)}{\partial T} \\ \quad = (1+s)\,q(s,\Pi,T) - (1+S)\,Q(S,\Pi,T) - (s-S)\,L_2(S,\Pi,T). \end{cases}$$

Appliquons ces relations générales au cas où la couche de concentration S est formée par un mélange de liquides volatils, et la couche de concentration s par la vapeur mixte que fournit ce mélange liquide; supposons en outre que la température soit éloignée du point critique de chacun des deux liquides qui forment le mélange.

Prenons pour forme normale des corps 1 et 2 la forme de vapeur.

Sous la pression Π, à la température T, une masse m_1 de vapeur du corps 1 et une masse m_2 de vapeur du corps 2, se diffusant l'une dans l'autre, dégagent une quantité de chaleur $(m_1+m_2)q$; une masse δm_2 de vapeur du corps 2, se diffusant dans une vapeur mixte de concentration s, dégage une quantité de chaleur $l_2\delta m_2$; les quantités q et l_2, qui seraient égales à 0 si les vapeurs se comportaient comme des gaz parfaits, sont, en général, très petites.

Prenons une masse M_1 de vapeur du corps 1 et une masse M_2 de vapeur du corps 2. Sous la pression Π, à la température T, mélangeons-les et condensons-les de manière à obtenir un fluide de masse (M_1+M_2). La chaleur dégagée a pour valeur $(M_1+M_2)Q$. Prenons une masse δM_2 de vapeur du fluide 2; sous la pression Π, à la température T, condensons-la et mélangeons le liquide produit à un mélange liquide de concentration S. La chaleur dégagée a pour valeur $L_2\delta M_2$. Les quantités Q et L_2 sont, en général, des quantités positives ayant des valeurs notables.

Ce que nous venons de dire montre que l'on a, dans les conditions ordinaires,

$$(14)\qquad (1+S)\,Q(S,\Pi,T) - (1+s)\,q(s,\Pi,T) - (S-s)\,l_2(s,\Pi,T) > 0.$$

Je dis en outre que, *si s est supérieur à* S, on a

$$(14\,bis)\quad (1+s)\,q(s,\Pi,T)-(1+S)\,Q(S,\Pi,T)-(s-S)\,L_2(S,\Pi,T)<0.$$

Pour démontrer l'exactitude de cette dernière inégalité, il suffit de faire la somme de son premier membre et du premier membre de l'égalité (14); cette somme a pour valeur

$$(S-s)[L_2(S,\Pi,T)-l_2(s,\Pi,T)],$$

quantité qui est négative si s est supérieur à S. Comme le premier membre de l'inégalité (14) est assurément positif, la somme de ce premier membre et du premier membre de l'inégalité (14 *bis*) ne peut être négative que si ce dernier est négatif, ce qui justifie l'inégalité (14 *bis*).

On sait que l'on a

$$\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}>0.$$

L'inégalité (14) nous enseigne donc que $(S-s)$ et $\frac{\partial s(\Pi,T)}{\partial T}$ sont de même signe, d'où le théorème suivant :

Sous une pression constante, on chauffe un mélange de deux fluides volatils 1 *et* 2. *Si, à une température donnée, la proportion du fluide* 2 *est plus grande dans le mélange liquide que dans la vapeur mixte, la proportion du fluide* 2 *augmentera dans la vapeur lorsqu'on fera croître la température; l'inverse aura lieu si, à la température considérée, la proportion du fluide* 2 *est plus grande dans la vapeur que dans le liquide.*

L'inégalité

$$\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial S}>0,$$

jointe à l'égalité (13) et à l'inégalité (14 *bis*), nous donne le théorème suivant :

Sous une pression constante, on chauffe un mélange de deux fluides volatils 1 *et* 2; *si, à une température donnée, la proportion du fluide* 2 *est plus grande dans la vapeur que dans le liquide, la proportion du fluide* 2 *dans le mélange liquide diminue lorsque la température croît.*

Comme on peut toujours attribuer l'indice 2 à celui des deux fluides que la vapeur renferme en plus grande proportion, cette proposition entraîne sa réciproque.

Les deux propositions que nous venons de démontrer prouvent qu'un mélange de corps volatils, chauffé sous pression constante, pourra présenter deux cas, caractérisés par les inégalités suivantes :

Premier cas.

$$S > s, \qquad \frac{\partial s}{\partial T} > 0, \qquad \frac{\partial S}{\partial T} > 0.$$

Second cas.

$$S < s, \qquad \frac{\partial s}{\partial T} < 0, \qquad \frac{\partial S}{\partial T} < 0.$$

Ces inégalités peuvent s'énoncer de la manière suivante :

Lorsqu'on chauffe sous pression constante un mélange de liquides volatils, la composition de la vapeur et la composition du liquide varient toujours dans le même sens, et cela de manière à accroître, aussi bien dans le liquide que dans la vapeur, la proportion de celui des deux fluides que la vapeur contient en moindre proportion que le liquide.

§ IV. — Déplacement de l'équilibre par les variations de pression.

Supposons maintenant que l'on maintienne constante la température T et cherchons comment les deux fonctions $s(\Pi, T)$, $S(\Pi, T)$ varient avec la pression Π.

Ces fonctions sont définies par les égalités (4) qui, différentiées, donnent

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi}$$
$$= \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial \Pi},$$

$$\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} \frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi}$$
$$= \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi} + \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi},$$

Si nous tenons compte des identités

$$\frac{\partial f_1(s,\Pi,T)}{\partial s}+s\,\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}=0,$$
$$\frac{\partial F_1(S,\Pi,T)}{\partial S}+S\,\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial S}=0,$$

nous déduirons, des égalités précédentes, les égalités

$$(15)\quad\left\{\begin{aligned}&(S-s)\,\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}\,\frac{\partial s(\Pi,T)}{\partial\Pi}\\&\quad=\frac{\partial F_1(S,\Pi,T)}{\partial\Pi}+S\,\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial\Pi}-\frac{\partial f_1(s,\Pi,T)}{\partial\Pi}-S\,\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial\Pi},\\&(s-S)\,\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial S}\,\frac{\partial S(\Pi,T)}{\partial\Pi}\\&\quad=\frac{\partial f_1(s,\Pi,T)}{\partial\Pi}+s\,\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial\Pi}-\frac{\partial F_1(S,\Pi,T)}{\partial\Pi}-s\,\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial\Pi}.\end{aligned}\right.$$

Soient $V(S,\Pi,T)$, $v(s,\Pi,T)$ les volumes spécifiques des deux couches fluides; nous aurons

$$(16)\quad\left\{\begin{aligned}&\frac{\partial F_1(S,\Pi,T)}{\partial\Pi}+S\,\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial\Pi}=(1+S)V(S,\Pi,T),\\&\frac{\partial f_1(s,\Pi,T)}{\partial\Pi}+s\,\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial\Pi}=(1+s)\,v(s,\Pi,T).\end{aligned}\right.$$

Nous aurons également

$$(17)\quad\left\{\begin{aligned}&\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial\Pi}=V(S,\Pi,T)+(1+S)\,\frac{\partial V(S,\Pi,T)}{\partial S},\\&\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial\Pi}=v(s,\Pi,T)+(1+s)\,\frac{\partial v(s,\Pi,T)}{\partial s}.\end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (15), (16) et (17), nous aurons

$$(18)\quad\left\{\begin{aligned}&(S-s)\,\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}\,\frac{\partial s(\Pi,T)}{\partial\Pi}\\&\quad=(1+S)\,V(S,\Pi,T)-(1+s)\,v(s,\Pi,T)\\&\qquad-(S-s)\left[v(s,\Pi,T)+(1+s)\,\frac{\partial v(s,\Pi,T)}{\partial s}\right],\\&(s-S)\,\frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial S}\,\frac{\partial S(\Pi,T)}{\partial\Pi}\\&\quad=(1+s)\,v(s,\Pi,T)-(1+S)\,V(S,\Pi,T)\\&\qquad-(s-S)\left[V(S,\Pi,T)+(1+S)\,\frac{\partial V(S,\Pi,T)}{\partial S}\right].\end{aligned}\right.$$

Appliquons ces égalités à la vaporisation d'un mélange de liquides volatils, la température étant supposée très inférieure au point critique de chacun de ces liquides; dans ces conditions, le volume spécifique $v(s, \Pi, T)$ de la vapeur mixte est certainement très grand par rapport au volume spécifique $V(S, \Pi, T)$ du mélange liquide, en sorte que l'on a

$$(19)\quad \left\{\begin{aligned} &(1+s)v(s, \Pi, T) - (1+S)V(S, \Pi, T) \\ &\quad -(s-S)\left[V(S, \Pi, T) + (1+S)\frac{\partial V(S, \Pi, T)}{\partial S}\right] > 0. \end{aligned}\right.$$

Si l'on observe en outre que l'on a

$$\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} > 0,$$

on voit que, d'après la seconde égalité (18), les deux quantités $(s - S)$ et $\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial \Pi}$ sont de même signe; d'où le théorème suivant :

A une température constante et sous des pressions variables, on étudie un mélange des fluides 1 *et* 2. *Si, sous une pression donnée, la proportion du fluide* 2 *est plus grande dans la vapeur que dans le liquide, la proportion du fluide* 2 *dans le mélange liquide ira en augmentant par un accroissement de pression; l'inverse aura lieu si la proportion du fluide* 2 *est moindre dans la vapeur que dans le liquide.*

Si à une vapeur mixte de masse $(m_1 + m_2)$ on ajoute une masse δm_2 de la vapeur du fluide 2, la vapeur mixte étant, au début de l'expérience et à la fin, prise sous la pression Π, à la température T, le volume du mélange subit un accroissement

$$\left[v(s, \Pi, T) + (1+s)\frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}\right]\delta m_2.$$

Nous pouvons admettre que cet accroissement est toujours positif. On a donc

$$v(s, \Pi, T) + (1+s)\frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s} > 0,$$

et, par conséquent, *toutes les fois que* S *est supérieur à* s,

$$(19\,bis)\quad \left\{\begin{array}{l}(1+S)V(S,\Pi,T)-(1+s)v(s,\Pi,T)\\ \quad -(S-s)\left[v(s,\Pi,T)+(1+s)\dfrac{\partial v(s,\Pi,T)}{\partial s}\right]<0.\end{array}\right.$$

Si l'on se reporte à la première égalité (18) et si l'on observe que l'on a

$$\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}>0,$$

on voit que, toutes les fois que l'on a $(S-s)>0$, on a

$$\frac{\partial s(\Pi,T)}{\partial \Pi}<0.$$

D'où le théorème suivant :

A une température constante et sous des pressions variables, on étudie un mélange des fluides 1 *et* 2. *Si, sous une pression donnée, la proportion du fluide* 2 *est plus grande dans le liquide que dans la vapeur, un accroissement de pression fait décroître la proportion du fluide* 2 *dans la vapeur mixte.*

Comme nous pouvons toujours attribuer l'indice 2 au fluide que le liquide contient en plus grande proportion que la vapeur, nous voyons sans peine qu'une semblable proposition entraîne cette autre :

Si la proportion du fluide 2 *est moindre dans le liquide que dans la vapeur, un accroissement de vapeur fait croître la proportion du fluide* 2 *dans la vapeur mixte.*

Ces propositions nous montrent, en premier lieu, que deux cas peuvent se présenter lorsqu'un mélange liquide est, à température constante, en présence de sa vapeur mixte. Ces deux cas sont caractérisés par les inégalités suivantes :

Premier cas.

$$S>s,\qquad \frac{\partial s(\Pi,T)}{\partial \Pi}<0,\qquad \frac{\partial S(\Pi,T)}{\partial \Pi}<0.$$

Second cas.

$$S<s,\qquad \frac{\partial s(\Pi,T)}{\partial \Pi}>0,\qquad \frac{\partial S(\Pi,T)}{\partial \Pi}>0.$$

Ces inégalités conduisent à la proposition suivante :

A une température donnée, un mélange de liquides volatils est placé en présence de sa vapeur mixte; sous chaque pression, la composition du liquide et la composition de la vapeur sont déterminées; un accroissement de pression fait varier ces deux compositions; elles varient toutes deux dans le même sens, et cela de manière à accroître aussi bien dans le liquide que dans la vapeur la proportion de celui des deux fluides que la vapeur contient en plus grande proportion que le liquide.

Il importe de se souvenir que ces théorèmes, aussi bien que ceux qui ont été énoncés au paragraphe précédent, supposent les liquides pris à grande distance du point critique; ils s'appliquent également, comme on le voit sans peine, à la dissolution d'un gaz dans un liquide volatil, pourvu que le liquide soit pris à une température éloignée du point critique.

Les théorèmes que nous allons démontrer au paragraphe suivant sont, au contraire, entièrement généraux et ne supposent aucune approximation.

§ V. — Théorèmes de Gibbs et Konowalow.

Imaginons que la pression Π garde une valeur constante donnée; les relations (4) permettront de déterminer s et T en fonction de S; s'il s'agit d'un mélange de liquides volatils, T sera *le point d'ébullition* du mélange liquide de composition S et s *la composition de la vapeur qui distille sous la pression* Π, *à la température* T. Cherchons comment varie T lorsque l'on fait varier S.

Les égalités (4), différentiées, donnent

$$(20)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial f_1(s,\Pi,T)}{\partial s}\dfrac{ds}{dS} + \left[\dfrac{\partial f_1(s,\Pi,T)}{\partial T} - \dfrac{\partial F_1(S,\Pi,T)}{\partial T}\right]\dfrac{dT}{dS} = \dfrac{\partial F_1(S,\Pi,T)}{\partial S}, \\ \dfrac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}\dfrac{ds}{dS} + \left[\dfrac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial T} - \dfrac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial T}\right]\dfrac{dT}{dS} = \dfrac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial S}. \end{cases}$$

Ajoutons membre à membre ces deux égalités, après avoir multiplié les deux membres de la seconde par S, en tenant compte

des identités

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s\,\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S\,\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0.$$

Nous trouverons l'égalité

$$(S - s)\,\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}\,\frac{ds}{dS}$$
$$= \left[\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial T} + S\,\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial T} - S\,\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial T}\right]\frac{dT}{dS}.$$

Cette égalité peut se transformer, au moyen des égalités (8) et (12), en

$$(21)\quad \left\{\begin{aligned} &(S - s)\,\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}\,\frac{ds}{dS} \\ &\quad = \frac{E}{T}\,[(1 + S)Q(S, \Pi, T) - (1 + s)\,q(s, \Pi, T) + (S - s)\,l_2(s, \Pi, T)]\,\frac{dT}{dS}. \end{aligned}\right.$$

La quantité $\frac{\partial f_2}{\partial s}$ est essentiellement positive; l'égalité (21) nous enseigne donc que, pour que l'on ait $\frac{dT}{dS} = 0$, il faut et il suffit que l'on ait ou bien $(S - s) = 0$ ou bien $\frac{ds}{dS} = 0$. D'ailleurs, les deux égalités

$$\frac{ds}{dS} = 0, \qquad \frac{dT}{dS} = 0,$$

sont incompatibles; car, si elles étaient toutes deux vérifiées, les égalités (20) donneraient

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0, \qquad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0,$$

tandis que l'on a assurément

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} < 0, \qquad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} > 0.$$

Donc, pour que l'on ait

$$\frac{dT}{dS} = 0,$$

il faut et il suffit que l'on ait l'égalité

$$S - s = 0.$$

Ainsi nous pourrons énoncer le théorème suivant :

Sous une pression donnée, nous étudions l'équilibre de mélanges fluides formés de deux couches; si nous nous donnons la concentration S *d'une de ces couches, il faudra, pour l'équilibre, que la concentration s de l'autre couche et que la température aient des valeurs déterminées; si l'on fait varier la concentration* S *de la première couche, la température d'équilibre variera; pour qu'elle passe par un maximum, il sera nécessaire et suffisant que la composition de la seconde couche devienne identique à la composition de la première.*

Pour éclairer ce théorème par un exemple, appliquons-le au cas où l'une des deux couches est formée par un mélange de liquides volatils et l'autre couche par la vapeur mixte qu'émet ce mélange; nous obtiendrons la proposition suivante :

Sous une pression déterminée, la composition du mélange liquide détermine le point d'ébullition et la composition de la vapeur qui distille; pour que la composition du mélange liquide fasse prendre au point d'ébullition une valeur maxima ou minima, il faut et il suffit que la composition de la vapeur qui distille soit identique à la composition du mélange liquide.

Prenons maintenant un mélange fluide, séparé en deux couches, et maintenu à une température constante T; faisons varier arbitrairement la concentration S de l'une des deux couches; il faudra, pour l'équilibre, faire correspondre à chaque valeur de S une valeur déterminée de la concentration s de la seconde couche et une valeur déterminée de la pression Π, ces valeurs étant données par les égalités (4). Cherchons comment la valeur de la pression Π varie avec S.

Les équations (4) nous donnent, par différentiation,

$$(22)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial f_1(s,\Pi,T)}{\partial s}\frac{ds}{dS} + \left[\frac{\partial f_1(s,\Pi,T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial F_1(S,\Pi,T)}{\partial \Pi}\right]\frac{d\Pi}{dS} = \frac{\partial F_1(S,\Pi,T)}{\partial S},\\ &\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}\frac{ds}{dS} + \left[\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial \Pi}\right]\frac{d\Pi}{dS} = \frac{\partial F_2(S,\Pi,T)}{\partial S}.\end{aligned}\right.$$

Ajoutons membre à membre ces équations, après avoir multiplié les deux membres de la seconde par S, et tenons compte des identités

$$\frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial s} + s\,\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s} = 0,$$

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S\,\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0.$$

Nous trouverons

$$(S - s)\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}\,\frac{ds}{dS}$$
$$= \left[\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} + S\,\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_1(s, \Pi, T)}{\partial \Pi} - S\,\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial \Pi}\right]\frac{d\Pi}{dS},$$

ou bien, en vertu des égalités (16) et (17),

$$(23)\quad \left\{\begin{aligned} &(S - s)\frac{\partial f_2(s, \Pi, T)}{\partial s}\,\frac{ds}{dS} \\ &\quad = \Big\{(1 + S)V(S, \Pi, T) - (1 + s)v(s, \Pi, T) \\ &\qquad - (S - s)\left[v(s, \Pi, T) + (1 + s)\frac{\partial v(s, \Pi, T)}{\partial s}\right]\Big\}\frac{d\Pi}{dS}. \end{aligned}\right.$$

La quantité $\frac{\partial f_2}{\partial s}$ étant essentiellement positive, cette égalité (23) nous démontre que, pour que l'on ait $\frac{d\Pi}{dS} = 0$, il est nécessaire et suffisant que l'on ait ou bien $\frac{ds}{dS} = 0$, ou bien $(S - s) = 0$. Or les deux égalités

$$\frac{ds}{dS} = 0, \qquad \frac{d\Pi}{dS} = 0$$

sont incompatibles; car, si elles avaient lieu toutes deux en même temps, les égalités (22) entraîneraient les égalités

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0, \qquad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0,$$

que l'on sait être inadmissibles.

Donc, pour que l'on ait

$$\frac{d\Pi}{dS} = 0,$$

il faut et il suffit que l'on ait

$$S - s = 0.$$

D'où le théorème suivant :

A une température donnée, nous étudions les conditions d'équilibre d'un mélange formé de deux couches; si nous nous donnons la concentration S *de l'une des deux couches, il faudra, pour l'équilibre, que la concentration s de l'autre couche et la pression* Π *aient des valeurs déterminées. Si l'on fait varier la concentration* S *de la première couche, la pression qui assure l'équilibre varie; pour que cette pression passe par un maximum ou un minimum, il faut et il suffit que la concentration de la seconde couche devienne égale à la concentration de la première.*

Appliquons ce théorème au cas où la première couche est un mélange de liquides volatils et la seconde couche la vapeur mixte qui surmonte ce mélange; la pression Π sera alors la tension de cette vapeur saturée, et le théorème précédent deviendra :

A une température déterminée, un mélange liquide de composition donnée sera en équilibre s'il est surmonté d'une vapeur mixte de composition déterminée et si la tension de cette vapeur a une valeur déterminée; la tension de cette vapeur saturée varie avec la composition du mélange liquide; pour qu'elle soit maximum ou minimum, il faut et il suffit que la composition de la vapeur devienne identique à la composition du liquide.

Les deux théorèmes fondamentaux que nous venons de démontrer ont été brièvement indiqués dès 1875 par M. J.-W. Gibbs (1); plus tard, ils ont été retrouvés par M. Konowalow (2).

---

(1) J.-W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (*Trans. of Connecticut Academy*, t. III, p. 155; 1875). — *Thermodynamische Studien*, p. 117. — P. Duhem, *Ueber ein Theorem von J.-W. Gibbs* (*Zeitschrift fur physikalische Chemie*, t. VIII, p. 337; 1891).

(2) D. Konowalow, *Ueber die Dampfspannungen der Flüssigkeitsgemischen* (*Wiedemann's Annalen*, t. IV, p. 48; 1881).

§ VI. — Conséquences expérimentales. Recherches de M. Roscoë.

Les deux théorèmes précédents sont exacts sans aucune approximation. Nous allons maintenant en déduire des conséquences qui sont exactes seulement pour les liquides pris à une grande distance de leur point critique.

Reprenons l'équation (21); elle peut s'écrire

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} &(S-s)\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}\,\frac{\dfrac{\partial s(\Pi,T)}{\partial T}}{\dfrac{\partial S(\Pi,T)}{\partial T}} \\ &\quad = \frac{E}{T}[(1+S)Q(S,\Pi,T)-(1+s)q(s,\Pi,T) \\ &\qquad\qquad -(S-s)l_2(s,\Pi,T)]\frac{dT}{dS}. \end{aligned}\right.$$

Si les liquides considérés sont étudiés à une température très inférieure au point critique de chacun d'eux, nous savons, en vertu du théorème démontré au § III, que $\frac{\partial s(\Pi,T)}{\partial T}$ et $\frac{\partial S(\Pi,T)}{\partial T}$ sont toujours de même signe, en sorte que l'on a

$$\frac{\dfrac{\partial s(\Pi,T)}{\partial T}}{\dfrac{\partial S(\Pi,T)}{\partial T}} > 0.$$

Nous savons aussi que l'on a

$$(14)\quad (1+S)Q(S,\Pi,T)-(1+s)q(s,\Pi,T)-(S-s)l_2(s,\Pi,T)>0.$$

Comme la quantité $\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}$ est essentiellement positive, l'égalité (24) conduit au théorème suivant :

$\frac{dT}{dS}$ *est toujours de même signe que* $(S-s)$.

Prenons de même l'égalité (23) qui peut s'écrire

$$(25)\quad \left\{\begin{aligned} &(S-s)\frac{\partial f_2(s,\Pi,T)}{\partial s}\,\frac{\dfrac{\partial s(\Pi,T)}{\partial \Pi}}{\dfrac{\partial S(\Pi,T)}{\partial \Pi}} \\ &\quad=\Big\{(1+S)V(S,\Pi,T)-(1+s)v(s,\Pi,T) \\ &\qquad-(S-s)\left[v(s,\Pi,T)+(1+s)\frac{\partial v(s,\Pi,T)}{\partial s}\right]\Big\}\frac{d\Pi}{dS}. \end{aligned}\right.$$

Ce que nous avons vu au § III nous montre que

$$\frac{\partial s(\Pi,T)}{\partial \Pi} \quad \text{et} \quad \frac{\partial S(\Pi,T)}{\partial \Pi}$$

sont toujours de même signe, en sorte que l'on a

$$\frac{\dfrac{\partial s(\Pi,T)}{\partial \Pi}}{\dfrac{\partial S(\Pi,T)}{\partial \Pi}} > 0.$$

D'autre part, on peut toujours attribuer l'indice 2 à celui des deux fluides que le liquide renferme en plus grande proportion que la vapeur. On a alors

$$S-s>0$$

et aussi

$$(19\,bis)\quad \left\{\begin{aligned} &(1+S)V(S,\Pi,T)-(1+s)v(s,\Pi,T) \\ &\quad-(S-s)\left[v(s,\Pi,T)+(1+s)\frac{\partial v(s,\Pi,T)}{\partial s}\right]<0. \end{aligned}\right.$$

Par conséquent, lorsque $(S-s)$ est positif, $\frac{d\Pi}{dS}$ est négatif.

Il est facile de voir que la réciproque est vraie.

Supposons, en effet, que l'on ait

$$S-s<0.$$

Permutons les indices 1 et 2; attribuons l'indice 1 au fluide qui portait l'indice 2 et inversement; les concentrations de la vapeur et du liquide deviendront σ et Σ; on aura évidemment

$$\sigma=\frac{1}{s}, \qquad \Sigma=\frac{1}{S},$$

et, par conséquent,

$$\Sigma - \sigma > 0,$$

ce qui donnera, en vertu du théorème précédent,

$$\frac{d\Pi}{d\Sigma} < 0.$$

Mais

$$\frac{d\Pi}{dS} = \frac{d\Pi}{d\Sigma}\frac{d\Sigma}{dS} = -\frac{1}{S^2}\frac{d\Pi}{d\Sigma}.$$

On aura donc, dans le cas où $(S - s)$ est négatif,

$$\frac{d\Pi}{dS} > 0.$$

C. Q. F. D.

Nous pouvons dès lors énoncer le théorème suivant :

$\frac{d\Pi}{dS}$ *est toujours de signe contraire à* $(S - s)$.

Le premier des deux théorèmes que nous venons de démontrer va nous permettre d'étudier la distillation d'un mélange de liquides volatils.

Nous supposerons un mélange de liquides volatils soumis à une pression constante Π, et nous imaginerons que la vapeur fournie par ce mélange distille; nous admettrons en outre que la distillation soit réglée de telle sorte que la température T du mélange liquide et la composition s de la vapeur qu'il émet soient sensiblement égales, à chaque instant, à la température qui assurerait l'équilibre d'un mélange liquide de même composition, soumis à la pression Π et à la composition de la vapeur qui surmonterait ce mélange. En d'autres termes, si Π est la pression constante sous laquelle a lieu la distillation, si T est la température à l'instant t, si S est la composition du mélange liquide au même instant, enfin si s est la composition de la vapeur émise par le liquide entre les instants t et $t + dt$, ces quatre variables Π, T, S, s sont liées à chaque instant par les équations (4) et (6).

Nous aurons évidemment

26 $$\left\{\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{dT}{dS}\frac{dS}{dt}, \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{ds}{dS}\frac{dS}{dt}. \end{aligned}\right.$$

D'ailleurs l'égalité

$$S = \frac{M_2}{M_1}$$

donne

$$(27) \qquad \frac{dS}{dt} = \frac{1}{M_1}\left(\frac{dM_2}{dt} - S\frac{dM_1}{dt}\right).$$

Dans le temps dt, le liquide a fourni une masse dm_1 de vapeur du corps 1 et une masse dm_2 de vapeur du corps 2; ces masses vérifient les relations

$$dm_1 = -dM_1,$$
$$dm_2 = -dM_2,$$
$$dm_2 = s\,dm_1,$$

qui donnent à l'égalité (27) la forme

$$(28) \qquad \frac{dS}{dt} = \frac{1}{M_1}(S - s)\frac{dm_1}{dt}.$$

Les égalités (26) deviennent alors

$$(29) \qquad \left\{\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{1}{M_1}(S - s)\frac{dT}{dS}\frac{dm_1}{dt}, \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{1}{M_1}(S - s)\frac{ds}{dS}\frac{dm_1}{dT}. \end{aligned}\right.$$

Pour qu'il y ait distillation, il faut que la quantité $\frac{dm_1}{dt}$ soit positive; dès lors, $\frac{dS}{dt}$ est de même signe que $(S - s)$.

Ce que nous avons vu au § II nous montre que

$$\frac{ds}{dS} = \frac{\dfrac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}}{\dfrac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}}$$

est toujours positif; la première égalité (29) montre donc que $\frac{ds}{dt}$ est de même signe que $(S - s)$.

Enfin nous venons de voir que $\frac{dT}{dS}$ était toujours de même signe que $(S - s)$; donc, si $(S - s)$ est différent de O, $\frac{dT}{dt}$ est positif; $\frac{dT}{dt}$ s'annule si $S - s$ est égal à zéro.

Ces résultats obtenus, prenons sous une pression constante Π un mélange de liquides volatils. Supposons qu'à la température initiale, la vapeur n'ait pas la même composition que le mélange liquide. Soumettons cette vapeur à la distillation. La température va tout d'abord s'élever; la composition du liquide et la composition de la vapeur varieront toutes deux dans le même sens; elles varieront de manière à raréfier sans cesse, dans le liquide aussi bien que dans la vapeur, le corps qu'à la température initiale la vapeur renfermait en plus forte proportion que le liquide.

Deux cas sont à distinguer : ou bien on n'atteindra jamais un instant où la composition de la vapeur et la composition du liquide soient identiques, ou bien on atteindra un pareil instant.

Dans le premier cas, la température continuera à croître; la composition du liquide et celle de la vapeur continueront à varier dans le sens que nous avons indiqué jusqu'à ce que tout le liquide renfermé dans l'appareil ait distillé.

Dans le second cas, à partir du moment où l'on aura $S - s = 0$, on aura, en vertu des égalités (28) et (29),

$$\frac{dS}{dt} = 0, \qquad \frac{ds}{dt} = 0, \qquad \frac{dT}{dt} = 0.$$

Le point d'ébullition deviendra fixe, ainsi que la composition de la vapeur et la composition du liquide. *A partir de ce moment, le mélange distillera comme un corps unique, de composition définie.*

Cette distillation offrira, avec la distillation d'un composé défini, une seule différence; quelle que soit la pression sous laquelle on effectue la distillation d'un composé défini, la vapeur qui distille a toujours la même composition; *ici, au contraire, la vapeur qui distille lorsque le point d'ébullition est devenu invariable, a une composition qui dépend, en général, de la pression.*

Pendant longtemps, on a ainsi décrit certains mélanges d'acides et d'eau comme des hydrates de composition définie, parce que, soumis à la distillation sous la pression atmosphérique, ils avaient un point d'ébullition fixe, et que le liquide qui passait à la distillation avait une composition identique à celle du liquide

soumis à la distillation. MM. Roscoë et Dittmar [1] ont prouvé que l'on avait affaire, non à des composés définis, mais à des mélanges de liquides volatils, en montrant que la composition du mélange qui offre un point d'ébullition fixe sous une pression fixe changeait lorsqu'on changeait la valeur de cette pression fixe. M. Konowalow a montré la relation qui existait entre les recherches de M. Roscoë et les siennes.

CHAPITRE II.

ÉTAT CRITIQUE DES MÉLANGES DOUBLES.

§ I. — Ligne critique d'un mélange double.

Considérons un mélange double tel que le mélange formé par l'éther et l'eau, ou bien encore le mélange formé par l'eau et la nicotine [1]; étudions un semblable mélange sous une pression constante Π, par exemple la pression d'une atmosphère.

Soit T une température où, sous la pression Π, le mélange peut se séparer en deux couches; soit $s(\Pi, T)$ la concentration que présente une de ces deux couches, *la moins concentrée;* soit $S(\Pi, T)$ la concentration que présente l'autre couche, *la plus concentrée;* en vertu des conventions que nous établissons ici, on a

$$S(\Pi, T) > s(\Pi, T).$$

A la température T, pour toute valeur de la concentration x inférieure à $s(\Pi, T)$, on peut observer le mélange liquide à l'état de véritable équilibre, sous la forme qui constitue la première couche; on peut encore, en général, l'observer à l'état de faux équilibre pour des concentrations supérieures à $s(\Pi, T)$; soit

---

(1) Roscoe et Dittmar, *Ueber die Absorption des Chlorwassestorffs und des Ammoniaks in Wasser* (*Liebig's Annalen*, t. CXII, p. 327; 1859). — Roscoe, *Ueber die Zusammensetzung der wässerigen Säuren von constantem Siedepunkt* (*Ibid.*, t. CXVI, p. 203; 1860).

(2) H. Le Chatelier, *Sur les lois de la dissolution* (*Comptes rendus*, t. C, p. 441; 1885).

$\sigma(\Pi, T)$ la concentration maxima pour laquelle, à la température T, la première couche puisse exister; nous aurons, par définition,

$$\sigma(\Pi, T) \geqq s(\Pi, T).$$

Pour toutes les valeurs de x comprises entre zéro et $\sigma(\Pi, T)$, les deux fonctions que nous avons désignées par $f_1(x, \Pi, T)$, $f_2(x, \Pi, T)$ sont des fonctions analytiques uniformes de x, vérifiant les inégalités

$$(1) \qquad \frac{\partial f_1(x, \Pi, T)}{\partial x} < 0, \qquad \frac{\partial f_2(x, \Pi, T)}{\partial x} > 0.$$

A la température T, pour toute valeur de la concentration x supérieure à $S(\Pi, T)$, on peut observer le mélange liquide à l'état de véritable équilibre sous la forme qui constitue la deuxième couche; on peut encore, en général, l'observer à l'état de faux équilibre pour des concentrations inférieures à $S(\Pi, T)$; soit $\Sigma(\Pi, T)$ la concentration maxima pour laquelle, à la température T, la seconde couche puisse exister; nous aurons, par définition,

$$\Sigma(\Pi, T) < S(\Pi, T).$$

Pour toutes les valeurs de x comprises entre $\Sigma(\Pi, T)$ et $+\infty$, les deux fonctions que nous avons désignées par $F_1(x, \Pi, T)$ et $F_2(x, \Pi, T)$ sont des fonctions analytiques uniformes de x, vérifiant les inégalités

$$(1\,bis) \qquad \frac{\partial F_1(x, \Pi, T)}{\partial x} < 0, \qquad \frac{\partial F_2(x, \Pi, T)}{\partial x} > 0.$$

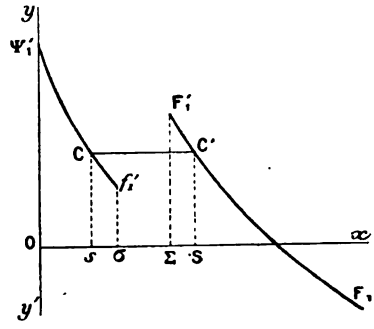
Nous avons, en outre [Chapitre I, égalités (4)]

$$(2) \qquad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T). \end{cases}$$

Si nous portons les valeurs de la concentration x en abscisses et les valeurs de f_1 ou de F_1 en ordonnées, la fonction f_1 sera, à une température donnée T et sous une pression donnée Π, représentée par la courbe $\Psi'_1 f'_1$ (*fig.* 1); la fonction F_1 sera représentée par la courbe $F'_1 F_1$. $O\Psi'_1$ représente le potentiel thermodynamique $\Psi'_1(\Pi, T)$ de l'unité de masse du liquide 1 à l'état de pureté. Les

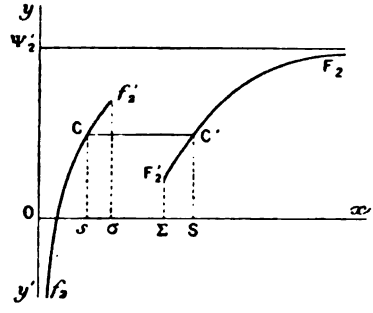
deux segments Cf'_1 et F'_1C' correspondent à des mélanges à l'état de faux équilibre.

Fig. 1.



La fonction f_2 sera, sous une pression donnée Π et à une température donnée T, représentée par la courbe Of'_2 (*fig.* 2); la

Fig. 2.



fonction F_2 sera représentée par la courbe F'_2F_2. Celle-ci admet une asymptote horizontale dont l'ordonnée $O\Psi'_2$ est égale au potentiel thermodynamique sous pression constante $\Psi'_2(\Pi, T)$ de l'unité de masse du liquide 2 à l'état de pureté.

Dans un plan, prenons pour abscisses les températures T et pour ordonnées les concentrations x (*fig.* 3). Traçons les quatre courbes

ss' dont l'équation est $x = s(\Pi, T)$,

SS' dont l'équation est $x = S(\Pi, T)$,

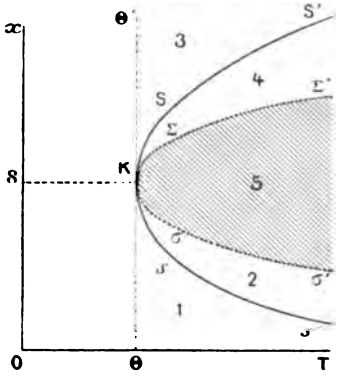
$\sigma\sigma'$ dont l'équation est $x = \sigma(\Pi, T)$,

$\Sigma\Sigma'$ dont l'équation est $x = \Sigma(\Pi, T)$.

Prenons un point de coordonnées T, x.

Si ce point est au-dessous de $\sigma\sigma'$ (régions 1 et 2), on pourra, à la température T, observer un mélange homogène de concentra-

Fig. 3.



tion x, au sein duquel les corps 1 et 2 auront pour fonctions potentielles thermodynamiques $f_1(x, \Pi, T)$ et $f_2(x, \Pi, T)$. Ce mélange sera à l'état d'équilibre véritable si le point (T, x) est dans la région 1, située au-dessous de ss'; il sera à l'état de faux équilibre, si le point (T, x) est dans la région 2, située entre ss' et $\sigma\sigma'$.

Si le point (T, x) est au-dessus de $\Sigma\Sigma'$ (régions 1 et 4), on pourra, à la température T, observer un mélange homogène de concentration x, au sein duquel les corps 1 et 2 auront pour fonctions potentielles thermodynamiques $F_1(x, \Pi, T)$, $F_2(x, \Pi, T)$. Ce mélange sera à l'état d'équilibre véritable si le point (T, x) est dans la région 3, située au-dessus de SS'; il sera à l'état de faux équilibre, si le point (T, x) est dans la région 4, située entre SS' et $\Sigma\Sigma'$.

Admettons qu'à chaque température T, *la fonction* $\Sigma(\Pi, T)$ *soit supérieure à la fonction* $\sigma(\Pi, T)$; la courbe $\Sigma\Sigma'$ sera alors tout entière au-dessus de la courbe $\sigma\sigma'$; entre ces deux courbes, existera une région que nous désignerons par l'indice 5. Si le point (T, x) se trouve dans la région 5, il n'existera, à la température T, aucun mélange liquide ayant pour concentration x.

Lorsque la température T varie, les fonctions $S(\Pi, T)$, $s(\Pi, T)$ varient. Si nous prenons, par exemple, un mélange d'eau et de

nicotine à une température notablement supérieure à 100°, et si nous abaissons graduellement la température de ce mélange, la fonction $s(\Pi, T)$ va sans cesse en croissant, tandis que la fonction $S'(\Pi, T)$ va sans cesse en décroissant; lorsque la température tend vers une certaine valeur Θ qui, pour l'exemple étudié est d'environ $+100°$ C., ces deux fonctions tendent vers une limite commune $\mathbf{s}$.

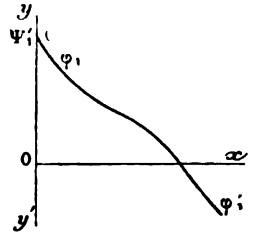
Aux températures inférieures à Θ, l'eau et la nicotine se mélangent en toutes proportions; le mélange, toujours homogène, quelle que soit la concentration, offre des propriétés qui varient d'une manière continue lorsque la concentration x varie de 0 à $+\infty$. On peut donc admettre que, dans ce mélange, les deux liquides 1 et 2 ont pour fonctions potentielles thermodynamiques des fonctions $\varphi_1(x, \Pi, T)$, $\varphi_2(x, \Pi, T)$, qui sont analytiques et uniformes dans tout le champ des variations de x (de 0 à $+\infty$) et qui vérifient, en tout point de ce champ, les inégalités

$$(1\ ter) \qquad \frac{\partial \varphi_1(x, \Pi, T)}{\partial x} < 0, \qquad \frac{\partial \varphi_2(x, \Pi, T)}{\partial x} > 0.$$

Pour $x = 0$, la fonction $\varphi_1(x, \Pi, T)$ devient identique à la fonction $\Psi'_1(\Pi, T)$; pour $x = +\infty$, la fonction $\varphi_2(x, \Pi, T)$ devient identique à la fonction $\Psi'_2(\Pi, T)$.

La fonction $\varphi_1(x, \Pi, T)$ sera représentée, dans le plan des (x, φ_1), par une courbe analogue à la courbe $\varphi_1\varphi'_1$ (*fig.* 4).

Fig. 4.



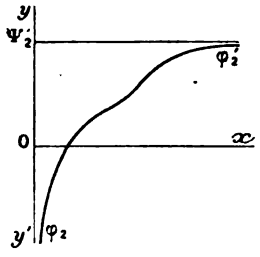
La fonction $\varphi_2(\Pi, T)$ sera représentée, dans le plan des (x, φ_2), par une courbe analogue à la courbe $\varphi_2\varphi'_2$ (*fig.* 5).

Que l'on considère soit une couche dont la concentration x est inférieure à $\sigma(\Pi, T)$, soit une couche dont la concentration x est supérieure à $\Sigma(\Pi, T)$, ces couches tendent d'une manière continue

vers le mélange homogène dont nous venons de parler, ce qui conduit à formuler l'HYPOTHÈSE FONDAMENTALE que voici :

Les deux fonctions $f_1(x, \Pi, T)$, $F_1(x, \Pi, T)$ *définies, aux températures supérieures à* Θ, *se prolongent analytiquement,*

Fig. 5.



aux températures inférieures à Θ, *par une seule et même fonction* $\varphi_1(x, \Pi, T)$.

Les deux fonctions $f_2(x, \Pi, T)$, $F_2(x, \Pi, T)$ *se prolongent analytiquement, aux températures inférieures à* Θ, *par une seule et même fonction* $\varphi_2(x, \Pi, T)$.

Nous donnerons à la température Θ, qui peut dépendre de la pression constante Π sous laquelle on opère, le nom de *température critique du mélange sous la pression* Π.

Lorsque la température T tend vers la température critique Θ par valeurs supérieures à Θ, les deux quantités $s(\Pi, T)$, $S(\Pi, T)$ tendent vers une limite commune $\mathcal{S}(\Pi)$ que nous nommerons la *concentration critique du mélange sous la pression* Π.

Prenons trois axes de coordonnées rectangulaires, et portons sur ces axes les concentrations x, les températures T et les pressions Π; les équations

$$(3) \qquad \begin{cases} T = \Theta(\Pi), \\ x = \mathcal{S}(\Pi) \end{cases}$$

représenteront une courbe rapportée à ces axes; nous donnerons à cette courbe le nom de *courbe critique du mélange.*

Nous avons supposé, en traçant la *fig.* 3, que les deux courbes

SS′ et ss' admettaient une tangente verticale au point $K(\Theta, s)$, c'est-à-dire que l'on avait

$$\lim \left[\frac{\partial S(\Pi, T)}{\partial T}\right]_{T=\Theta} = -\infty,$$

$$\lim \left[\frac{\partial s(\Pi, T)}{\partial T}\right]_{T=\Theta} = +\infty.$$

Ce que l'on sait de la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux porte à admettre, par analogie, l'exactitude de cette hypothèse; toutefois, elle n'est nullement indispensable et nous n'en ferons pas usage; l'expérience seule peut nous indiquer quelle en est la valeur.

M. Wladimir Alexejew (1), qui a étudié un grand nombre de mélanges doubles, a montré que l'expérience confirmait bien l'existence de cette tangente verticale au point K.

Les courbes $\sigma\sigma'$ et $\Sigma\Sigma'$ viennent nécessairement passer au point K. Nous avons admis, en traçant la *fig.* 3, qu'elles admettaient toutes deux, en ce point, une tangente verticale; cette hypothèse, comme la précédente, n'est pas indispensable.

Le mélange d'eau et de nicotine n'est dédoublable en deux couches distinctes qu'aux températures qui surpassent la température critique relative à la pression sous laquelle on opère; aux températures inférieures, le mélange demeure homogène quelle qu'en soit la composition; il en est de même des mélanges d'éther et d'eau, d'acide acétique et de benzine (2).

Au contraire, les mélanges d'acide sulfureux liquide et d'acide carbonique liquide (3) présentent eux aussi, sous chaque pression, une température critique; mais c'est aux températures inférieures à cette température critique qu'ils sont dédoublables en deux couches; aux températures supérieures, ils demeurent homogènes

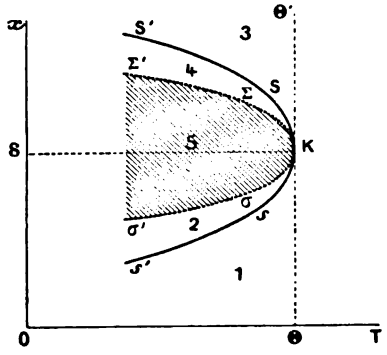
(1) W. Alexejew, *Ueber Lösungen* (*Wiedemann's Annalen*, t. XXVIII, p. 305; 1886).

(2) Duclaux, *Sur les équilibres moléculaires dans les mélanges de liquides; nouveaux thermomètres à minima et à maxima* (*Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 13; 1876).

(3) R. Pictet, *Nouvelle machine frigorifique, fondée sur l'emploi de phénomènes physico-chimiques* (*Comptes rendus*, t. C, p. 329; 1885).

quelle que soit leur composition; pour de semblables mélanges, la *fig.* 3 doit être remplacée par un tracé tel que la *fig.* 6.

Fig. 6.



Il en est de même de la plupart des mélanges doubles étudiés par M. Alexejew.

Ce cas prête d'ailleurs aux mêmes considérations que le précédent.

§ II. — Hypothèse analogue à l'hypothèse de James Thomson.

Ce que nous venons de dire rappelle si complètement le *premier principe de la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux* (¹) ou *principe d'Andrews,* que l'on est naturellement conduit à chercher s'il ne serait pas possible d'énoncer, au sujet des phénomènes qui nous occupent, une proposition analogue au *second principe de la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux* ou *principe de James Thomson.* On reconnaît sans peine que l'HYPOTHÈSE qui doit jouer ici le même rôle que ce principe est la suivante :

En tout point de la région que nous avons nommée 5, *il existe une fonction* $g_1(x, \Pi, T)$ *qui prolonge analytiquement les fonctions* $f_1(x, \Pi, T)$, $F_1(x, \Pi, T)$; *il existe une fonc-*

(¹) P. DUHEM, *Sur la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux et sur la théorie générale des vapeurs* (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille,* t. I, n° 5; 1891).

tion $g_2(x, \Pi, T)$ *qui prolonge analytiquement les fonctions* $f_2(x, \Pi, T)$, $F_2(x, \Pi, T)$. *Ces deux fonctions* $g_1(x, \Pi, T)$, $g_2(x, \Pi, T)$ *ont un sens purement mathématique; elles ne représentent pas les fonctions potentielles des corps* 1 *et* 2 *en des états réalisables du mélange.*

Cette hypothèse peut encore s'énoncer sous la forme suivante :

Il existe deux fonctions analytiques $\psi_1(x, \Pi, T)$, $\psi_2(x, \Pi, T)$, définies pour toutes les valeurs positives de x et de T.

Du côté de la température critique où le mélange n'est pas dédoublable, les deux fonctions $\psi_1(x, \Pi, T)$, $\psi_2(x, \Pi, T)$ coïncident respectivement avec les fonctions $\varphi_1(x, \Pi, T)$, $\varphi_2(x, \Pi, T)$.

Du côté de la température critique où le mélange est dédoublable, $\psi_1(x, \Pi, T)$ coïncide avec $f_1(x, \Pi, T)$ dans les régions 1 et 2, avec $F_1(x, \Pi, T)$ dans les régions 3 et 4, avec $g_1(x, \Pi, T)$ dans la région 5; $\psi_2(x, \Pi, T)$ coïncide avec $f_2(x, \Pi, T)$ dans les régions 1 et 2, avec $F_2(x, \Pi, T)$ dans les régions 3 et 4, avec $g_2(x, \Pi, T)$ dans la région 5.

En résumé, dans toute région où le point figuratif (T, x) représente un état réalisable du mélange, les fonctions $\psi_1(x, \Pi, T)$, $\psi_2(x, \Pi, T)$ coïncident respectivement avec les fonctions potentielles thermodynamiques des corps 1 et 2 au sein de ce mélange.

Pour toute valeur positive de x et de T, on doit avoir

$$\frac{\partial \psi_1(x, \Pi, T)}{\partial x} + x \frac{\partial \psi_2(x, \Pi, T)}{\partial x} = 0. \tag{4}$$

Nous savons, en effet, que cette égalité est vérifiée toutes les fois que le point (T, x) représente un état réalisable du mélange; la fonction

$$\frac{\partial \psi_1(x, \Pi, T)}{\partial x} + x \frac{\partial \psi_2(x, \Pi, T)}{\partial x},$$

qui est une fonction analytique de x et de T pour toute valeur positive de ces variables, est donc nulle en tout point extérieur à la région 5; il en résulte qu'elle est nulle aussi pour tout point de la région 5.

La température et la pression gardant des valeurs constantes,

proposons-nous de tracer, dans le plan des (x, y), les deux courbes

$$y = \psi_1(x, \Pi, T),$$
$$y = \psi_2(x, \Pi, T).$$

Si la température T est située, par rapport à la température critique relative à la pression sous laquelle on opère, du côté où le mélange demeure homogène quelle que soit sa composition, ces courbes sont représentées par les *fig.* 4 et 5 sur lesquelles il n'y a pas lieu de revenir.

Supposons la température T située du côté de la température critique où le mélange est susceptible de se séparer en deux couches.

La *fig.* 1 nous fait connaître la forme de deux parties de la courbe

$$y = \psi_1(x, \Pi, T);$$

mais, puisque cette courbe est une courbe analytique pour toute valeur positive de x, un arc continu doit relier le point f'_1 au point F'_1; c'est cet arc dont il s'agit de préciser la forme.

Au point f'_1, la fonction $\psi_1(x, \Pi, T)$ décroît lorsque x croît, car l'on sait que l'on a

$$\frac{\partial f_1(x, \Pi, T)}{\partial x} < 0.$$

De même, au point F'_1, la fonction $\psi_1(x, \Pi, T)$ décroît lorsque x croît, car on a

$$\frac{\partial F_1(x, \Pi, T)}{\partial x} < 0.$$

D'ailleurs, au point f'_1, on a certainement

$$\psi_1(x, \Pi, T) < f_1(s, \Pi, T);$$

au point F'_1, on a certainement

$$\psi_1(x, \Pi, T) > F_1(S, \Pi, T).$$

Enfin, on sait que

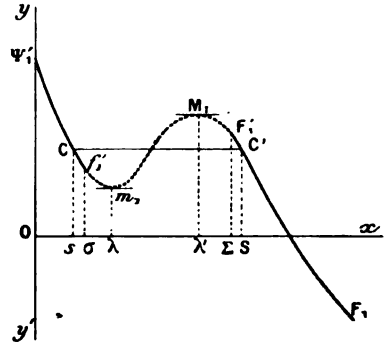
$$f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T).$$

Ces renseignements suffisent à prouver qu'entre $x = \sigma$ et $x = \Sigma$, il existe au moins une valeur λ de x qui rend $\psi_1(x, \Pi, T)$ minimum et une valeur λ' de x qui rend $\Psi_1(x, \Pi, T)$ maximum; en sorte que la forme la plus simple que l'on puisse attribuer à la courbe

$$y = \psi_1(x, \Pi, T),$$

est la forme représentée par la *fig.* 7.

Fig. 7.



La *fig.* 2 nous fait connaître la forme de deux parties de la courbe

$$y = \psi_2(x, \Pi, T).$$

La fonction ψ_2 étant une fonction analytique pour toute valeur positive de x, un arc continu doit relier le point f'_2 au point F'_2; cherchons la forme de cet arc.

Au point f'_2, la fonction $\psi_2(x, \Pi, T)$ est croissante avec x, car on a

$$\frac{\partial f_2(x, \Pi, T)}{\partial x} > 0.$$

Au point F'_2, la fonction $\psi_2(x, \Pi, T)$ est encore croissante avec x, car on a

$$\frac{\partial F_2(x, \Pi, T)}{\partial x} > 0.$$

D'ailleurs, au point f'_2, on a certainement

$$\psi_2(x, \Pi, T) > f_2(s, \Pi, T);$$

au point F'_2, on a certainement

$$\psi_2(x, \Pi, T) < F_2(S, \Pi, T).$$

On a enfin

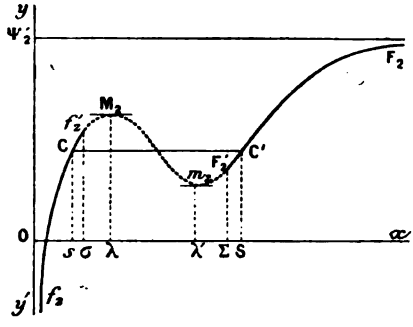
$$f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T).$$

Ces renseignements nous montrent qu'entre $x = \sigma$ et $x = \Sigma$, il existe au moins une valeur λ de x pour laquelle ψ_2 devient maximum et une valeur λ' de x pour laquelle ψ_2 devient minimum. La forme la plus simple que l'on puisse attribuer à la courbe

$$y = \psi_2(x, \Pi, T)$$

est la forme représentée par la *fig.* 8.

Fig. 8.



La valeur λ de x qui rend $\psi_1(x)$ maximum est aussi celle qui rend $\psi_2(x)$ minimum; la valeur λ' de x qui rend $\psi_1(x)$ minimum est aussi celle qui rend $\psi_2(x)$ maximum.

Ce théorème découle immédiatement de l'équation (4).

Pour toutes les valeurs de x comprises entre $x = \lambda$ et $x = \lambda'$, on a

$$\frac{\partial \psi_1(x, \Pi, T)}{\delta x} > 0, \qquad \frac{\partial \psi_2(x, \Pi, T)}{\partial x} < 0.$$

Ces inégalités nous montrent clairement que les fonctions ψ_1, ψ_2 ne sont pas, pour ces valeurs de x, les fonctions potentielles thermodynamiques des corps 1 et 2 au sein d'un mélange réalisable de ces deux corps.

Si nous considérons, en effet, un mélange réalisable de ces deux corps, il faudra, pour la stabilité de ce mélange, que les fonctions potentielles thermodynamiques de ces deux corps vérifient les iné-

galités, inverses des précédentes,

$$\frac{\partial \psi_1(x, \Pi, T)}{\partial x} < 0, \qquad \frac{\partial \psi_2(x, \Pi, T)}{\partial x} > 0.$$

La courbe

$$y = \psi_1(x, \Pi, T),$$

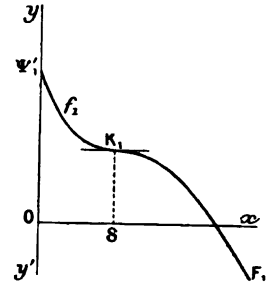
relative à une température T située du côté de $\Theta(\Pi)$ où le mélange demeure toujours homogène, a, avec une droite horizontale, au plus une rencontre, comme le montre la *fig.* 4; la même courbe, tracée pour une température située de l'autre côté de Θ, a avec l'horizontale CC′ trois rencontres (*fig.* 7), dont les abscisses ont pour valeurs respectives s, S, et une valeur intermédiaire entre s et S.

Lorsque la température T tend vers Θ, ces trois points tendent vers un point unique, d'abscisse $x = \mathcal{S}$. Si donc nous traçons la courbe

$$y = \psi_1(x, \Pi, \Theta),$$

elle aura au point K_1, dont l'abscisse est $x = \mathcal{S}$, trois rencontres confondues avec une horizontale; en d'autres termes, le point K_1 sera un point d'inflexion avec tangente horizontale (*fig.* 9).

Fig. 9.



On voit dès lors sans peine que, sous la pression Π, la température critique $\Theta(\Pi)$ et la concentration critique $\mathcal{S}(\Pi)$ seront déterminées par les deux équations

$$(5) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial \mathcal{S}} \psi_1(\mathcal{S}, \Pi, \Theta) = 0, \\ \dfrac{\partial^2}{\partial \mathcal{S}_2} \psi_1(\mathcal{S}, \Pi, \Theta) = 0. \end{cases}$$

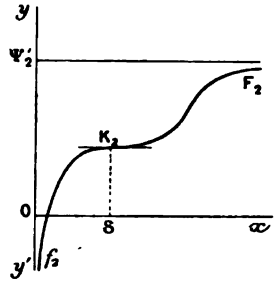
Ces équations (5) représentent la *ligne critique* rapportée aux axes Ox, $O\Pi$, OT.

On verra d'une manière semblable que le point K_2, d'abscisse $x = \delta$ est, pour la courbe

$$y = \psi_2(x, \Pi, \Theta),$$

un point d'inflexion à tangente horizontale (*fig.* 10); en sorte que,

Fig. 10.



sous la pression Π, la température critique $\Theta(\Pi)$ et la concentration critique $\delta(\Pi)$ seront déterminées par les deux équations

$$(5\,bis)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial \delta}\psi_2(\delta, \Pi, \Theta) = 0, \\ \dfrac{\partial^2}{\partial \delta^2}\psi_2(\delta, \Pi, \Theta) = 0. \end{cases}$$

Ces équations (5 *bis*) représentent, comme les équations (5), la ligne critique du mélange. D'ailleurs, l'identité (4) montre sans peine que les équations (5 *bis*) sont équivalentes aux équations (5).

Le théorème que nous venons d'établir est analogue à un théorème donné par M. Sarrau et qui permet de déterminer les constantes critiques d'un fluide unique.

§ III. — Proposition analogue au théorème de Clausius.

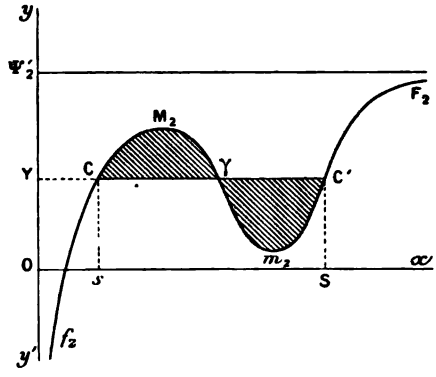
Considérons (*fig.* 11) la courbe

$$y = \psi_2(x, \Pi, T),$$

relative à une température T située du côté de la température cri-

tique Θ où le mélange est dédoublable; traçons la parallèle à l'axe des x dont l'ordonnée constante Y est égale à la commune valeur de $f_2(s, \Pi, T)$ et de $F_2(S, \Pi, T)$.

Fig. 11.



Cette droite rencontre la courbe en trois points : le point C, d'abscisse s; le point C', d'abscisse S; enfin, un point γ, compris entre les points C et C'.

Entre cette droite et la courbe, sont comprises deux aires closes : l'une, l'aire $CM_2\gamma C$, située au-dessus de la droite; l'autre $\gamma m_2 C'\gamma$, située au-dessous de la droite; je dis que *ces deux aires sont égales entre elles.*

On voit aisément que l'on a

$$(6) \qquad \text{aire}\, CM_2\gamma C - \text{aire}\, \gamma m_2 C'\gamma = \int_s^S \psi_2(x, \Pi, T)\, dx - Y(S - s).$$

Mais on a

$$Y = f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T),$$

en sorte que l'on peut écrire

$$(7) \qquad Y(S - s) = SF_2(S, \Pi, T) - sf_2(s, \Pi, T).$$

D'autre part, une intégration par parties permet d'écrire

$$\int_s^S \psi_2(x, \Pi, T)\, dx = [x\, \psi_2(x, \Pi, T)]_s^S - \int_s^S x \frac{\partial \psi_2(x, \Pi, T)}{\partial x}\, dx.$$

ou bien, en vertu de l'égalité (4),

$$(8)\qquad \int_s^S \psi_2(x, \Pi, T)\,dx = [x\psi_2(x, \Pi, T)]_s^S + \int_s^S \frac{\partial \psi_1(x, \Pi, T)}{\partial x}\,dx.$$

Mais on a

$$(9)\qquad [x\psi_2(x, \Pi, T)]_s^S = SF_2(S, \Pi, T) - sf_2(s, \Pi, T).$$

On a aussi

$$\int_s^S \frac{\partial \psi_1(x, \Pi, T)}{\partial x}\,dx = F_1(S, \Pi, T) - f_1(s, \Pi, T),$$

ou bien, en vertu de la première égalité (2),

$$(10)\qquad \int_s^S \frac{\partial \psi_1(x, \Pi, T)}{\partial x}\,dx = 0.$$

En vertu des égalités (9) et (10), l'égalité (8) devient

$$(11)\qquad \int_s^S \psi_2(x, \Pi, T)\,dx = SF_2(S, \Pi, T) - sf_2(s, \Pi, T).$$

Les égalités (6), (7) et (11) donnent l'égalité

$$\text{aire}\, CM_2\gamma C = \text{aire}\, \gamma m_2 C'\gamma,$$

en sorte que le théorème énoncé est démontré.

Ce théorème montre que, si l'on connaît, pour une certaine pression Π et une certaine température T, la courbe

$$y = \psi_2(x, \Pi, T),$$

on pourra déterminer les concentrations $s(\Pi, T)$, $S(\Pi, T)$ des deux couches en lesquelles le mélange peut se décomposer sous la pression Π, à la température T.

Le théorème que nous venons de démontrer est analogue au théorème découvert par Clausius, qui permet de déterminer, à une température donnée, la tension d'une vapeur saturée, le volume spécifique de cette vapeur et le volume spécifique du liquide soumis à la tension de vapeur saturée.

Cette analogie entre le théorème précédent et le théorème de Clausius deviendra plus saisissante encore si, à la place de la fonction $\psi_2(x, \Pi, T)$, on introduit la *pression osmotique*.

Imaginons que l'on ait une cloison perméable au fluide 2 et imperméable au fluide 1. Cette cloison sépare un mélange de concentration x, porté à la température T et soumis à la pression Π d'un espace que remplit le fluide 2, à l'état de pureté, porté à la même température T. Pour assurer l'équilibre, il faudra soumettre ce fluide à une pression Π' qui sera une fonction des trois variables x, Π, T. Cette pression Π' est déterminée par l'égalité [1]

$$(12) \qquad \Psi'_2(\Pi, T) - \psi_2(x, \Pi, T) = \int_{\Pi'}^{\Pi} u_2(\varpi, T)\, d\varpi,$$

$u_2(\varpi, T)$ étant le volume spécifique du fluide 2 à l'état de pureté, soumis à la pression ϖ et porté à la température T.

Imaginons que l'on soumette à l'action de la pesanteur une colonne du fluide 2 portée à la température T; pour que la pression ait la valeur Π au niveau inférieur de cette colonne et la valeur Π' au niveau supérieur, il faut que cette colonne ait une hauteur H donnée par l'égalité

$$(13) \qquad H = \frac{1}{g} \int_{\Pi'}^{\Pi} u_2(\varpi, T)\, d\varpi,$$

où g représente l'intensité de la pesanteur. Cette hauteur H dépend de T, Π, Π', par conséquent de T, Π, x; nous la désignerons par $H(x, \Pi, T)$. Nous conviendrons de dire que *cette hauteur* $H(x, \Pi, T)$ *représente la pression osmotique mesurée en colonne du fluide* 2.

Les égalités (12) et (13) nous permettent d'écrire

$$(14) \qquad H(x, \Pi, T) = \frac{1}{g} [\Psi'_2(\Pi, T) - \psi_2(x, \Pi, T)].$$

Imaginons que l'on maintienne constantes la pression Π sup-

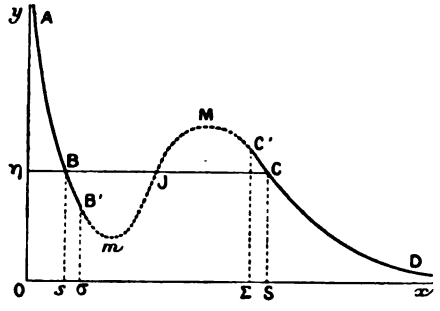
---

[1] P. DUHEM, *Dissolutions et mélanges;* premier Mémoire : *L'équilibre et le mouvement des fluides mélangés*, Chapitre VII, égalité (29) (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, t. I, n° 2; 1893). A l'endroit cité, le fluide pour lequel la cloison est perméable est affecté de l'indice 1.

portée par le mélange et la température T; faisons croître de o à $+\infty$ le rapport $\frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1}$ de la masse totale du corps 2 à la masse totale du corps 1 dans le mélange; cherchons comment varie la quantité $H(x, \Pi, T)$.

Tant que le rapport $x = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1}$ demeure inférieur à $s(\Pi, T)$, le mélange demeure homogène; la fonction $\psi_2(x, \Pi, T)$, qui coïncide avec $f_2(x, \Pi, T)$, croît avec x; la fonction $y = H(x, \Pi, T)$ diminue lorsque x croît; elle est représentée par la branche de courbe AB (*fig.* 12).

Fig. 12.



Lorsque le rapport $x = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1}$ atteint, puis dépasse la valeur $s(\Pi, T)$, le mélange se sépare en deux couches, l'une de concentration $s(\Pi, T)$, l'autre de concentration $S(\Pi, T)$. Chacune de ces couches ayant une composition constante, la quantité $H(x, \Pi, T)$ garde, pour chacune d'elles, une valeur invariable; en outre, il est aisé de voir que ces deux valeurs invariables sont égales entre elles; en effet, la première est

$$\frac{1}{g}[\Psi'_2(\Pi, T) - f_2(S, H, T)];$$

la seconde est

$$\frac{1}{g}[\Psi'_2(\Pi, T) - F_2(S, \Pi, T)],$$

et, en vertu de la seconde égalité (2),

$$f_2(s, \Pi, T) - F_2(S, \Pi, T).$$

Si donc on pose

$$(15)\quad \begin{cases} \eta = \frac{1}{g}[\Psi'_2(\Pi, T) - f_2(s, \Pi, T)] \\ \quad = \frac{1}{g}[\Psi'_2(\Pi, T) - F_2(S, \Pi, T)], \end{cases}$$

on voit que, lorsque x varie de $s(\Pi, T)$ à $S(\Pi, T)$, la fonction $y = H(x, \Pi, T)$ est représentée par la droite BC d'ordonnée constamment égale à η.

Lorsque x atteint, puis surpasse la valeur $S(\Pi, T)$, le mélange redevient homogène; $\psi_2(x, \Pi, T)$, qui coïncide avec $F_2(x, \Pi, T)$, croît avec x et tend vers $\Psi'_2(\Pi, T)$ lorsque x croît au delà de toute limite; la fonction $y = H(x, \Pi, T)$ décroît lorsque x croît et tend vers zéro lorsque x augmente au delà de toute limite; elle est représentée par la branche de courbe CD.

La première couche peut être observée, à l'état de faux équilibre, pour des concentrations comprises entre s et σ; les valeurs correspondantes de $y = H(x, \Pi, T)$ sont représentées par l'arc de courbe BB'.

La seconde couche peut être observée, à l'état de faux équilibre, pour des concentrations comprises entre Σ et S; les valeurs correspondantes de $y = H(x, \Pi, T)$ sont représentées par l'arc de courbe C'C.

Si l'on considère uniquement les états réalisables du mélange, aucun arc de courbe ne relie le point B' au point C'. Mais nous savons que la fonction $\psi(x, \Pi, T)$ existe même pour des valeurs de x comprises entre σ et Σ qui ne correspondent à aucun état homogène du mélange.

Si, pour ces valeurs de x, nous définissons la fonction $H(x, \Pi, T)$ par l'égalité

$$H(x, \Pi, T) = \frac{1}{g}[\Psi'_2(\Pi, T) - \psi_2(x, \Pi, T)],$$

les valeurs de cette fonction seront représentées par un arc de courbe continu reliant le point B' au point C'. Cet arc présentera un point d'ordonnée minima, m; un point d'ordonnée η_1, J; un point d'ordonnée maxima, M.

Je dis que *l'aire* BmJB *est égale à l'aire* JMCJ.

On a, en effet,

$$\text{aire JMCJ} - \text{aire B}m\text{JB} = \int_s^S \mathrm{H}(x, \Pi, \mathrm{T})\,dx - \eta(\mathrm{S} - s),$$

ou bien, en vertu des égalités (14) et (15),

$$\begin{aligned}
&g(\text{aire JMCJ} - \text{aire B}m\text{JB})\\
&= \int_s^S [\Psi'_2(\Pi, \mathrm{T}) - \Psi_2(x, \Pi, \mathrm{T})]\,dx - [\Psi'_2(\Pi, \mathrm{T}) - \mathrm{F}_2(\mathrm{S}, \Pi, \mathrm{T})]\mathrm{S}\\
&\quad + [\Psi'_2(\Pi, \mathrm{T}) - f_2(s, \Pi, \mathrm{T})]s\\
&= \int_s^S \Psi_2(\Pi, \mathrm{T})\,dx - \Psi'_2(\Pi, \mathrm{T})(\mathrm{S} - s)\\
&\quad - \int_s^S \psi_2(x, \Pi, \mathrm{T})\,dx + \mathrm{F}_2(\mathrm{S}, \Pi, \mathrm{T})\,\mathrm{S} - f_2(s, \Pi, \mathrm{T})s.
\end{aligned}$$

Mais nous avons évidemment

$$\int_s^S \Psi'_2(\Pi, \mathrm{T})\,dx - \Psi'_2(\Pi, \mathrm{T})(\mathrm{S} - s) = 0,$$

et, d'autre part, nous avons démontré il y a un instant que l'on avait

$$\int_s^S \psi_2(x, \Pi, \mathrm{T})\,dx - \mathrm{F}_2(\mathrm{S}, \Pi, \mathrm{T})\mathrm{S} + f_2(s, \Pi, \mathrm{T})s = 0.$$

Nous avons donc

$$\text{aire JMCJ} - \text{aire B}m\text{JB} = 0,$$

ce qui démontre le théorème énoncé.

§ IV. — Influence de la température sur un mélange de deux fluides.

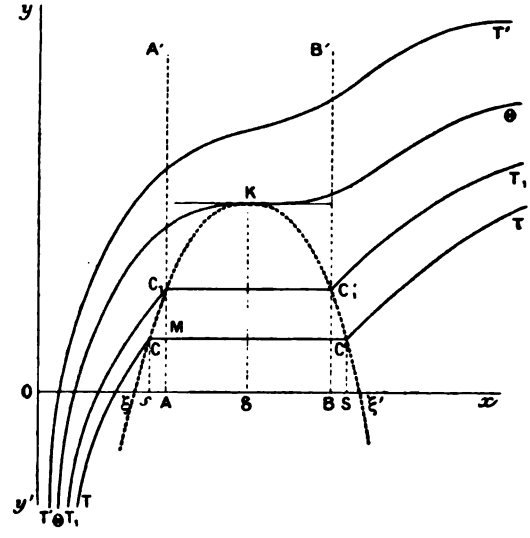
Traçons (*fig.* 13), aux diverses températures T, T_1, ..., les courbes

$$\begin{aligned}
y &= \psi_2(x, \Pi, \mathrm{T}),\\
y_1 &= \psi_2(x, \Pi, \mathrm{T}_1),\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;
\end{aligned}$$

sur la première courbe, marquons les deux points C et C′ qui ont

pour abscisses $s(\Pi, T)$ et $S(\Pi, T)$; ces deux points sont sur une même parallèle à Ox; sur la seconde courbe, marquons les deux

Fig. 13.



points C_1 et C'_1 qui ont pour abscisses $s(\Pi, T_1)$ et $S(\Pi, T_1)$; ces deux points sont encore sur une même parallèle à Ox, ... Nommons *isotherme relative à la température* T l'ensemble de la courbe $y = f_2(x, \Pi, T)$, de la courbe $y = F_2(x, \Pi, T)$, et de la droite CC'.

Traçons le lieu ξCC_1 des points d'abscisse $s(\Pi, T)$ sur ces diverses courbes et le lieu $\xi' C' C'_1$ des points d'abscisse $S(\Pi, T)$. Ces deux courbes viendront se raccorder tangentiellement à une parallèle à Ox, en un point K. Ce point d'abscisse $\delta(\Pi)$ est celui où la courbe

$$y = \psi_2(x, \Pi, \Theta)$$

admet un point d'inflexion à tangente horizontale.

Cela posé, mélangeons deux masses $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$ des corps 1 et 2, et proposons-nous d'étudier les phénomènes que présentera le mélange lorsque la température variera; pour fixer les idées, supposons qu'il s'agisse d'un mélange, comme le mélange d'éther et d'eau, ou comme le mélange d'eau et de nicotine, qui est sépa-

rable en deux couches aux températures supérieures au point critique Θ.

Les phénomènes que nous observerons dépendent de la valeur donnée au rapport $x = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1}$.

1° Supposons le rapport $x = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1}$ inférieur à $s(\Pi)$, mais assez voisin de $s(\Pi)$ pour que la droite AA′, qui a pour abscisse constante x, soit en partie intérieure à la courbe $\xi K \xi'$.

Cette droite rencontre la courbe $\xi K \xi'$ en un point C_1. En ce point passe une isotherme; soit T_1 la température à laquelle correspond cette isotherme.

La droite AA′ coupera toute isotherme dont la température T est supérieure à T_1 en un point de sa partie rectiligne; elle coupera toute isotherme dont la température T est inférieure à T_1 en un point de sa partie curviligne représentée par l'équation

$$y_1 = f_1(x, \Pi, T).$$

On en conclut aisément que *le mélange considéré se partagera en deux couches distinctes à toute température supérieure à* T_1; *aux températures inférieures à* T_1, *il ne subsistera plus qu'une seule couche, celle que nous nommons la seconde.*

Considérons une température T supérieure à T_1, et traçons l'isotherme relative à cette température; la droite AA′ rencontrera en un point M la partie rectiligne CC′ de cette isotherme. A cette température, la première couche de notre mélange renferme des masses m_1 et m_2 des corps 1 et 2; la seconde couche renferme des masses M_1 et M_2 des mêmes corps.

Les égalités

$$\frac{m_2}{m_1} = s, \qquad \frac{M_2}{M_1} = S, \qquad \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1} = x$$

donnent

$$m_1 = \frac{S - x}{S - s}\,\mathfrak{M}_1,$$

$$M_1 = \frac{x - s}{S - s}\,\mathfrak{M}_1,$$

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{S - x}{x - s}.$$

Si l'on observe que l'on a

$$Os = s,$$
$$OA = x,$$
$$OS = S,$$

on voit sans peine que l'on a

$$\frac{m_1}{\mathfrak{M}_1} = \frac{\overline{MC'}}{\overline{CC'}},$$

$$\frac{M_1}{\mathfrak{M}_1} = \frac{\overline{MC}}{\overline{CC'}},$$

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{\overline{MC'}}{\overline{MC}}.$$

La construction graphique que nous avons faite détermine donc, à chaque température supérieure à T, en quelle proportion la masse $\mathfrak{M}_1$ se partage entre les deux couches.

2° Le rapport $x = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1}$ est supérieur à $\delta(\Pi)$, mais assez voisin de $\delta(\Pi)$ pour que la droite BB′, dont l'abscisse est constamment égale à x, soit en partie intérieure à la courbe $\xi K \xi'$.

La droite BB′ rencontre cette courbe en un point C'_1 qui appartient à l'isotherme relative à la température T_1. *Aux températures supérieures à* T_1, *le mélange se sépare en deux couches. Aux températures inférieures à* T_1, *le mélange ne forme plus qu'une couche, celle que nous nommons la seconde.*

3° Le rapport $x = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1}$ est assez éloigné de $\delta(\Pi)$ pour que la droite dont l'abscisse est constamment égale à x ne pénètre plus à l'intérieur de la courbe $\xi K \xi'$, du moins dans l'étendue des températures accessibles. Dans ces conditions, *le mélange demeure constamment homogène.*

Les courbes

$$y = \psi_1(x, \Pi, T),$$
$$y = H(x, \Pi, T),$$

prêteraient à des remarques semblables à celles que nous a four-

nies la considération des courbes

$$y = \psi_2(x, \Pi, T).$$

CHAPITRE III.

LIQUÉFACTION D'UN MÉLANGE GAZEUX.

§ I. — Ligne critique d'un mélange de deux gaz liquéfiables.

Considérons deux gaz liquéfiables, par exemple l'hydrogène et l'acide carbonique; ces deux corps, pris à l'état de pureté, n'ont pas même température critique; désignons par l'indice 1 le corps dont la température critique est la plus élevée et par l'indice 2 le corps dont la température critique est la moins élevée; dans l'exemple que nous venons de citer, l'indice 1 sera réservé à l'acide carbonique et l'indice 2 à l'hydrogène.

Soient Θ_1, $\mathfrak{P}_1$ la température et la pression critique du premier gaz; soient Θ_2, $\mathfrak{P}_2$ la température et la pression critique du second gaz.

Mélangeons ces deux gaz en certaine proportion; dans des conditions convenables de température et de pression, le mélange sera séparé en deux couches, l'une liquide, l'autre gazeuse; chacune de ces deux couches sera un mélange des deux corps 1 et 2; S sera la concentration de la couche liquide; s sera la concentration de la couche gazeuse.

Au sein de la couche liquide, les corps 1 et 2 auront pour fonctions potentielles thermodynamiques,

$$F_1(S, \Pi, T), \quad F_2(S, \Pi, T).$$

Au sein de la couche gazeuse, les mêmes corps auront pour fonctions potentielles thermodynamiques,

$$f_1(s, \Pi, T), \quad f_2(s, \Pi, T).$$

Les conditions d'équilibre entre les deux couches sont expri-

mées par les égalités [Chap. I, égalités (4)],

$$(1)\qquad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T). \end{cases}$$

Lorsque S tend vers zéro, la couche liquide a pour état limite le corps 1 pur et sous forme liquide; si nous désignons par $\Psi'_1(\Pi, T)$ la fonction potentielle thermodynamique du corps 1 sous cette forme, nous aurons

$$\lim[F_1(S, \Pi, T)]_{S=0} = \Psi'_1(\Pi, T).$$

Nous aurons de même

$$\begin{aligned} \lim[f_1(s, \Pi, T)]_{s=0} &= \Phi_1(\Pi, T) \\ \lim[F_2(S, \Pi, T)]_{S=+\infty} &= \Psi'_2(\Pi, T), \\ \lim[f_2(s, \Pi, T)]_{s=+\infty} &= \Phi_2(\Pi, T), \end{aligned}$$

$\Phi_1(\Pi, T)$ étant la fonction potentielle du corps 1 à l'état de vapeur,
$\Psi'_2(\Pi, T)$ étant la fonction potentielle du corps 2 à l'état liquide,
$\Phi_2(\Pi, T)$ étant la fonction potentielle du corps 2 à l'état de vapeur.

Considérons, dans l'espace des (x, Π, T), la *ligne critique* du mélange;

$$\mathcal{S}(\Pi), \quad \Pi, \quad \Theta(\Pi)$$

sont les coordonnées d'un point de cette ligne, exprimées au moyen de l'une d'entre elles, Π; pour l'objet que nous nous proposons, il sera plus commode de les exprimer toutes trois au moyen de la coordonnée x, en sorte que les équations de cette ligne critique seront

$$(2)\qquad \begin{cases} \Pi = \mathfrak{P}(x), \\ T = \Theta(x). \end{cases}$$

Le point de cette ligne qui correspond à $x = 0$ doit être précisément le point critique du corps 1 à l'état de pureté, en sorte que l'on doit avoir

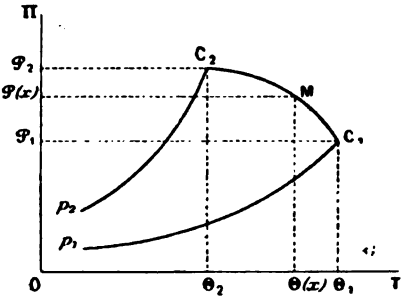
$$(3)\qquad \begin{cases} \mathfrak{P}(0) = \mathfrak{P}_1, \\ \Theta(0) = \Theta_1. \end{cases}$$

Le point de la même ligne qui correspond à $x = +\infty$ doit être le point critique du corps 2 à l'état de pureté, en sorte que l'on doit avoir

$$(3\,bis)\qquad \begin{cases} \Phi(+\infty) = \Phi_2, \\ \Theta(+\infty) = \Theta_2. \end{cases}$$

Projetons la ligne critique sur le plan (OT, OΠ). Sa projection sera une ligne $C_1 C_2$ (*fig.* 14) joignant le point critique $C_1(\Theta_1, \Phi_1)$

Fig. 14.



du corps 1, au point critique $C_2(\Theta_2, \Phi_2)$ du corps 2. Par rapport aux courbes des tensions de vapeur saturée $p_1 C_1$ et $p_2 C_2$ des corps 1 et 2, elle sera située comme l'indique la *fig.* 14.

Nous donnerons souvent à cette ligne $C_1 C_2$, projection de la ligne critique du mélange sur le plan des (T, Π), le nom de *ligne critique du mélange.*

§ II. — Ligne de rosée d'un mélange gazeux.

Considérons un mélange gazeux formé par des masses $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$ des corps 1 et 2. Ce mélange étant soumis à la pression Π et porté à la température T, demandons-nous si une partie des corps qui le forment vont passer à l'état liquide, ou si, au contraire, il restera tout entier à l'état gazeux.

Imaginons que des masses δM_1, δM_2 des corps 1 et 2 se condensent pour former un mélange liquide de concentration

$$(4)\qquad S = \frac{\delta M_2}{\delta M_1},$$

et de masse infiniment petite. Posons

$$X = \frac{\partial \mathfrak{M}_2}{\partial \mathfrak{M}_1}. \tag{5}$$

Le potentiel thermodynamique du système subit un accroissement

$$\begin{aligned}\delta\Phi = \quad & [F_1(S, \Pi, T) - f_1(X, \Pi, T)]\,\delta M_1 \\ & + [F_2(S, \Pi, T) - f_2(X, \Pi, T)]\,\delta M_2,\end{aligned}$$

accroissement qui peut encore s'écrire, en vertu de l'égalité (4),

$$\begin{aligned}\delta\Phi = [\quad & F_1(S, \Pi, T) + S\,F_2(S, \Pi, T) \\ & - f_1(X, \Pi, T) - S\,f_2(X, \Pi, T)]\,\delta M_1.\end{aligned}$$

Pour que la modification virtuelle considérée, dans laquelle δM_1 n'est certainement pas négatif, puisse se produire, il faut et il suffit que $\delta\Phi$ soit négatif. Ainsi, pour qu'une condensation puisse se produire dans le mélange gazeux considéré, il faut et il suffit qu'il existe au moins une valeur de S telle que l'on ait

$$\left\{\begin{aligned}\varphi(S, \Pi, T) = \quad & F_1(S, \Pi, T) + S\,F_2(S, \Pi, T) \\ & - f_1(X, \Pi, T) - S\,f_2(X, \Pi, T) < 0.\end{aligned}\right. \tag{6}$$

Si, au contraire, pour toute valeur de S comprise entre 0 et $+\infty$, on a

$$\left\{\begin{aligned}\varphi(S, \Pi, T) = \quad & F_1(S, \Pi, T) + S\,F_2(S, \Pi, T) \\ & - f_1(X, \Pi, T) - S\,f_2(X, \Pi, T) > 0,\end{aligned}\right. \tag{6 bis}$$

aucune condensation ne pourra se produire dans le mélange gazeux considéré. L'égalité

$$\begin{aligned}\frac{\partial\varphi(S, \Pi, T)}{\partial S} = \frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S\,\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} \\ + F_2(S, \Pi, T) - f_2(X, \Pi, T)\end{aligned}$$

peut s'écrire, en vertu de l'identité

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial S} + S\,\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial S} = 0,$$

sous la forme

$$\frac{\partial\varphi(S, \Pi, T)}{\partial S} = F_2(S, \Pi, T) - f_2(X, \Pi, T).$$

Si l'on observe que $F_2(S, \Pi, T)$ croît constamment avec S, on voit sans peine que $\varphi(S, \Pi, T)$ est minimum au moment où S prend la valeur ξ qui vérifie l'équation

$$(7) \qquad F_2(\xi, \Pi, T) = f_2(X, \Pi, T).$$

La valeur correspondante de $\varphi(S, \Pi, T)$ est alors

$$\varphi(\xi, \Pi, T) = F_1(\xi, \Pi, T) - f_1(X, \Pi, T).$$

Donc, pour que l'inégalité (6) soit vérifiée au moins par une valeur de S, il faut et il suffit que l'on ait

$$(8) \qquad F_1(\xi, \Pi, T) - f_1(X, \Pi, T) < 0.$$

Pour que l'inégalité (*6 bis*) soit vérifiée quel que soit S, il faut et il suffit que l'on ait

$$(8\,bis) \qquad F_1(\xi, \Pi, T) - f_1(X, \Pi, T) > 0.$$

Ainsi donc, si l'on se donne la composition X d'un mélange gazeux, on pourra partager le plan des (T, Π) en deux régions :

1° Une région où l'on a

$$(8\,bis) \qquad F_1(\xi, \Pi, T) - f_1(X, \Pi, T) > 0,$$

ξ étant défini, en fonction de X, Π, T, par l'égalité

$$(7) \qquad F_2(\xi, \Pi, T) - f_2(X, \Pi, T) = 0.$$

Dans cette région, aucune condensation n'est possible ; le mélange gazeux demeure sec.

2° Une région où l'on a

$$(8) \qquad F_1(\xi, \Pi, T) - f_1(X, \Pi, T) < 0,$$

ξ étant défini, en fonction de X, Π, T, par l'égalité

$$(7) \qquad F_2(\xi, \Pi, T) - f_2(X, \Pi, T) = 0.$$

Dans cette région, le mélange gazeux passe en partie à l'état liquide.

Ces deux régions sont séparées l'une de l'autre par une courbe

dont l'équation s'obtient en éliminant ξ entre les deux équations

$$(9)\qquad \begin{cases} F_1(\xi, \Pi, T) - f_1(X, \Pi, T) = 0, \\ F_2(\xi, \Pi, T) - f_2(X, \Pi, T) = 0. \end{cases}$$

Cette courbe est ce que nous nommerons la *ligne de rosée du mélange gazeux de concentration* X. Si le point figuratif se trouve en un point (T, Π) de la ligne de rosée, il existera une valeur de ξ vérifiant à la fois les deux équations (9). Nous dirons que cette valeur de ξ représente la *concentration de la rosée* déposée au point (T, Π) par le mélange gazeux de concentration X.

Supposons que X tende vers zéro, c'est-à-dire que le mélange gazeux tende vers le gaz 1, pris à l'état de pureté; la rosée déposée par ce mélange devra tendre vers le liquide 1, pris à l'état de pureté; ξ tendra donc vers zéro; la deuxième équation (9) se réduira donc à $\xi = 0$, et la première deviendra

$$\Psi'_1(\Pi, T) - \Phi_1(\Pi, T) = 0,$$

qui est l'équation de la ligne des tensions de vapeur saturée du liquide 1. On démontrera de même que, lorsque X croît au delà de toute limite, la ligne de rosée tend vers la courbe des tensions de vapeur saturée du liquide 2.

On voit sans peine qu'au point de la ligne critique où l'on a $s = X$, les équations (9) sont satisfaites; en outre, en ce point, on a $\xi = X$.

Dans l'espace des (X, T, Π), les lignes de rosée des divers mélanges forment une surface que nous pouvons nommer la *surface de rosée;* de ce que nous venons de dire, il résulte :

1° Que la surface de rosée coupe le plan des (T, Π) suivant la ligne des tensions de vapeur saturée du liquide 1;

2° Que la surface de rosée admet un cylindre asymptote dont les génératrices sont parallèles à OX et dont la directrice sur le plan des (T, Π) est la ligne des tensions de vapeur saturée du liquide 2;

3° Que la surface de rosée est limitée par la ligne critique.

Sur le plan des (T, Π), ces limites de la surface de rosée se projettent suivant le contour $p_1 C_1 C_2 p_2$ (*fig.* 14).

Cherchons à discuter d'une manière plus complète la forme des lignes de rosée.

§ III. — Discussion de la ligne de rosée.

Différentions les égalités (9) par rapport aux quatre variables ξ, X, Π, T. Nous trouverons

$$\frac{\partial F_1}{\partial \xi} d\xi - \frac{\partial f_1}{\partial X} dX + \left(\frac{\partial F_1}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_1}{\partial \Pi}\right) d\Pi + \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} - \frac{\partial f_1}{\partial T}\right) dT = 0,$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial \xi} d\xi - \frac{\partial f_2}{\partial X} dX + \left(\frac{\partial F_2}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_2}{\partial \Pi}\right) d\Pi + \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{\partial f_2}{\partial T}\right) dT = 0.$$

Ajoutons membre à membre les deux égalités, après avoir multiplié par ξ les deux membres de la seconde; en vertu des identités

$$\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial \xi} = 0,$$

$$\frac{\partial f_1(X, \Pi, T)}{\partial X} + X \frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial X} = 0,$$

le résultat obtenu deviendra

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} &\left[\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial \Pi} + \xi \frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_1(X, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \xi \frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial \Pi}\right] d\Pi \\ &+ \left[\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial T} + \xi \frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial f_1(X, \Pi, T)}{\partial T} - \xi \frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial T}\right] dT \\ &= -(X - \xi) \frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial X} dX. \end{aligned} \right.$$

Soit $Q(\xi, \Pi, T)$ la quantité de chaleur que dégagerait la formation, sous la pression Π et à la température T, de l'unité de masse d'un mélange liquide de concentration ξ, à partir des corps 1 et 2, pris isolément à l'état de gaz.

Soit $q(X, \Pi, T)$ la quantité de chaleur que dégagerait la formation, sous la pression Π et à la température T, de l'unité de masse d'un mélange gazeux de concentration X à partir des corps 1 et 2, pris isolément à l'état de gaz.

Soit $l_2(X, \Pi, T)\delta m_2$ la quantité de chaleur que dégage, en se diffusant dans un mélange gazeux de concentration X, une masse δm_2 du corps 2, pris à l'état de gaz, la diffusion ayant lieu sous la pression Π, à la température T.

Nous aurons [Chap. I, égalités (8) et (12)]

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial T} + \xi \frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial f_1(X, \Pi, T)}{\partial T} - \xi \frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial T} \\ &= \frac{E}{T}\Big[(1+\xi)Q(\xi, \Pi, T) - (1+X)q(X, \Pi, T) + (X-\xi)l_2(X, \Pi, T)\Big]. \end{aligned}\right.$$

Soit $V(\xi, \Pi, T)$ le volume spécifique du mélange liquide de concentration ξ, sous la pression Π, à la température T; soit $v(\xi, \Pi, T)$ le volume spécifique du mélange gazeux de concentration ξ, sous la pression Π, à la température T; nous aurons [Chap. I, égalités (16 et (17)]

$$(12)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial \Pi} + \xi \frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_1(X, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial \Pi} \\ &= (1+\xi)V(\xi, \Pi, T) - (1+X)v(X, \Pi, T) \\ &\quad + (X-\xi)\left[v(X, \Pi, T) + (1+X)\frac{\partial v(X, \Pi, T)}{\partial X}\right] \end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (11) et (12), l'égalité (10) devient

$$(13)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{E}{T}[(1+\xi)Q(\xi, \Pi, T) - (1+X)q(X, \Pi, T) + (X-\xi)l_2(X, \Pi, T)]dT \\ &+ \Big\{(1+\xi)V(\xi, \Pi, T) - (1+X)v(X, \Pi, T) \\ &\quad + (X-\xi)\left[v(X, \Pi, T) + (1+X)\frac{\partial v(X, \Pi, T)}{\partial X}\right]d\Pi\Big\} \\ &= -(X-\xi)\frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial X}dX, \end{aligned}\right.$$

Prenons deux corps dont les points critiques soient très distants, par exemple l'eau et l'hydrogène; plaçons-nous à une température très inférieure au point critique du moins volatil de ces deux fluides, l'eau, et très supérieure au point critique du plus volatil, l'hydrogène.

Dans ces conditions, il est bien certain que la rosée fournie par un mélange des deux gaz se composera principalement du moins volatil des deux liquides, de l'eau, en sorte que l'on aura

$$(X-\xi) > 0.$$

Il est bien certain que les quantités $q(X, \Pi, T)$, $l_2(X, \Pi, T)$ seront très petites, tandis que la quantité $Q(\xi, \Pi, T)$ sera notable

et positive, en sorte que l'on aura

$$(1+\xi)\,Q(\xi,\Pi,T)-(1+X)\,q(X,\Pi,T)+(X-\xi)\,l_2(X,\Pi,T)>0.$$

Ce sont ces deux résultats que nous généraliserons pour former les deux hypothèses que voici :

Première hypothèse. — *En tout point de la surface de rosée non situé sur la ligne critique, la rosée renferme une moindre proportion du fluide* 2 *que le mélange gazeux qui fournit cette rosée,* ce qu'exprime l'inégalité

$$X-\xi>0. \tag{14}$$

Seconde hypothèse. — *En tout point de la surface de rosée, non situé sur la ligne critique, on a*

$$(1+\xi)\,Q(\xi,\Pi,T)-(1+X)\,q(X,\Pi,T)+(X-\xi)\,l_2(X,\Pi,T)>0. \tag{15}$$

Ces deux hypothèses, jointes à l'égalité (13), vont nous permettre de discuter les propriétés des lignes de rosée.

Dans l'égalité (13), faisons

$$d\Pi=0.$$

Elle deviendra

$$\frac{E}{T}\,[(1+\xi)\,Q(\xi,\Pi,T)-(1+X)\,q(X,\Pi,T)+(X-\xi)\,l_2(X,\Pi,T)]\,dT$$
$$=-(X-\xi)\,\frac{\partial f_2(X,\Pi,T)}{\partial X}\,dX.$$

Comme $\frac{\partial f_2(X,\Pi,T)}{\partial X}$ est essentiellement positif, cette égalité, jointe aux inégalités (14) et (15), met en évidence les deux propositions suivantes :

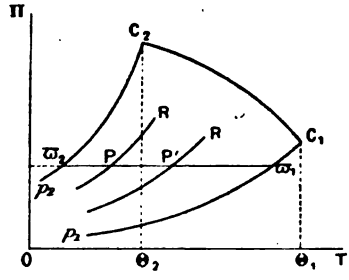
1° Il est impossible que l'on ait $dT=0$ si l'on n'a pas $dX=0$; en sorte que *les lignes de rosée relatives à deux mélanges gazeux de composition infiniment voisine ne peuvent jamais se couper;*

2° dT est, en toutes circonstances, de signe contraire à dX. *Si donc on mène une parallèle* $\varpi_2\varpi_1$ (*fig.* 15) *à l'axe* OT, *et si l'on parcourt cette ligne de gauche à droite, on traversera*

successivement les diverses lignes de rosée dans l'ordre où X *va en décroissant.*

Si, par exemple, nous rencontrons la ligne de rosée R, qui correspond à la concentration X du mélange gazeux, avant la ligne

Fig. 15.



de rosée R', qui correspond à la concentration X', c'est que nous avons

$$X > X'.$$

Conformément à cette règle, la première ligne de rosée rencontrée est celle qui correspond à $X = +\infty$, c'est-à-dire la ligne $p_2 C_2$ des tensions de vapeur saturée du fluide 2; la dernière ligne de rosée rencontrée est celle qui correspond à $X = 0$, c'est-à-dire a ligne $p_1 C_1$ des tensions de vapeur saturée du fluide 1.

Faisons maintenant, dans l'équation (13), $dX = 0$; elle nous donnera alors le coefficient angulaire de la tangente à une courbe de rosée

$$(16)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d\Pi}{dT} &= -\frac{T}{E} \\ &\times \frac{(1+\xi)\,Q(\xi,\Pi,T) - (1+X)\,q(X,\Pi,T) + (X-\xi)\,l_2(X,\Pi,T)}{(1+\xi)\,V(\xi,\Pi,T) - (1+X)\,v(X,\Pi,T) + (X-\xi)\left[v(X,\Pi,T) + (1+X)\dfrac{dv(X,\Pi,T)}{dX}\right]} \end{aligned} \right.$$

Pour les courbes $p_1 C_1$ et $p_2 C_2$ des tensions de vapeur saturée des liquides 1 et 2, on sait que $\frac{d\Pi}{dT}$ a des valeurs qui sont toujours positives et finies, *même en chacun des points critiques* C_1, C_2. Par raison de continuité, il en est forcément de même pour les lignes de rosée qui sont suffisamment voisines des lignes $p_1 C_1$ et $p_2 C_2$. Donc, pour toute valeur de X assez voisine soit de 0, soit

de $+\infty$, on est assuré d'avoir

$$(17)\quad \left\{\begin{array}{l}(1+\xi)\,V(\xi,\Pi,T)-(1+X)\,v(X,\Pi,T)\\ \quad+(X-\xi)\left[v(X,\Pi,T)+(1+X)\dfrac{\partial v(X,\Pi,T)}{\partial X}\right]<0.\end{array}\right.$$

Mais rien ne prouve que cette inégalité (15) soit vérifiée dans toute l'étendue du domaine $p_1 C_1 C_2 p_2$.

Il est possible qu'il existe, dans le domaine $p_1 C_1 C_2 p_2$ *une région en tout point de laquelle on ait l'inégalité*

$$(17\,bis)\quad \left\{\begin{array}{l}(1+\xi)\,V(\xi,\Pi,T)-(1+X)\,v(X,\Pi,T)\\ \quad+(X-\xi)\left[v(X,\Pi,T)+(1+X)\dfrac{\partial v(X,\Pi,T)}{\partial X}\right]>0.\end{array}\right.$$

Cette région sera séparée de la région où l'inégalité (15) *est vérifiée par une courbe définie par l'équation*

$$(18)\quad \left\{\begin{array}{l}(1+\xi)\,V(\xi,\Pi,T)-(1+X)\,v(X,\Pi,T)\\ \quad+(X-\xi)\left[v(X,\Pi,T)+(1+X)\dfrac{\partial v(X,\Pi,T)}{\partial X}\right]=0,\end{array}\right.$$

ξ *et* X *étant, dans cette équation, remplacés par leurs valeurs en fonction de* Π *et de* T *données par les égalités* (9).

C'est à l'expérience de nous enseigner, pour chaque catégorie de mélanges, si l'hypothèse que nous venons d'indiquer est ou n'est pas vérifiée; lorsqu'elle est vérifiée, cherchons quelles conséquences elle entraîne; on verra sans peine comment ces conséquences seraient modifiées au cas où l'inégalité (15) serait vérifiée en tout point du champ $p_1 C_1 C_2 p_2$.

Soit $Y_1 M Y_2$ la courbe définie par l'égalité (16) (*fig.* 16).

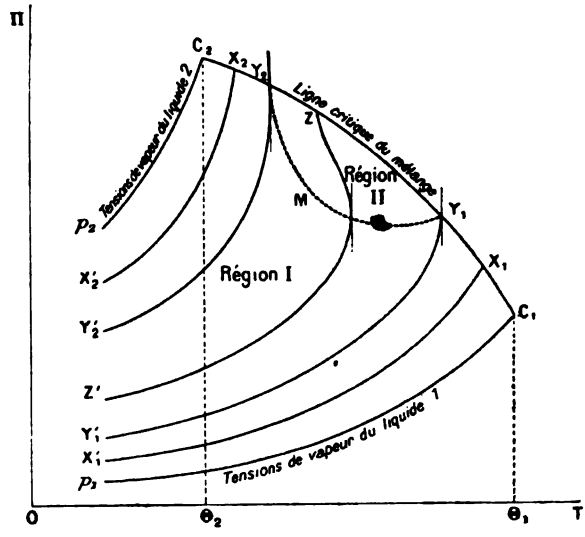
Elle partage le domaine $p_1 C_1 C_2 p_2$ en deux régions; la *première région,* celle qui confine aux courbes de tensions de vapeur $p_1 C_1$, $p_2 C_2$, est caractérisée par l'inégalité (15), qui est vérifiée en chacun de ses points; la *seconde région,* comprise entre la ligne $Y_1 M Y_2$ et la ligne critique du mélange, est caractérisée par l'inégalité (15 *bis*), qui est vérifiée en chacun de ses points.

En tout point de la première région, $\frac{d\Pi}{dT}$ est positif; en tout

point de la seconde région, $\frac{d\Pi}{dT}$ est négatif; enfin, en tout point de la courbe Y_1MY_2, $\frac{d\Pi}{dT}$ est infini.

La courbe Y_1MY_2 rencontre la ligne critique en deux points Y_1,

Fig. 16.



Y_2. A ces points correspondent des concentrations critiques que nous désignerons également par les lettres Y_1, Y_2.

Soit Y'_1Y_1 la ligne de rosée du mélange gazeux de composition Y_1; soit Y'_2Y_2 la ligne de rosée du mélange gazeux de composition Y_2. Ces deux lignes de rosée partagent l'ensemble des lignes de rosée en trois faisceaux.

Premier faisceau. — Il se compose des lignes de rosée relatives à des mélanges gazeux dont la concentration est comprise entre o et Y_1. Ces lignes de rosée sont tracées entre la courbe p_1C_1 des tensions de vapeur saturée du liquide 1 et la ligne Y'_1Y_1. Pour ces lignes, $\frac{d\Pi}{dT}$ est constamment positif et fini. Une telle ligne monte constamment de gauche à droite sans que sa tangente devienne jamais verticale. Telle est la ligne X'_1X_1.

Deuxième faisceau. — Il se compose des lignes de rosée rela-

tives à des mélanges gazeux dont la concentration est comprise entre Y_1 et Y_2. Ces lignes de rosée sont tracées entre les lignes Y'_1Y_1 et Y'_2Y_2. Telle est la ligne $Z'Z$. Une telle ligne monte d'abord de gauche à droite; au moment où elle rencontre la courbe Y_1MY_2, sa tangente devient verticale; puis, la ligne monte de droite à gauche jusqu'à sa rencontre avec la ligne critique.

Troisième faisceau. — Il se compose des lignes de rosée relatives à des mélanges gazeux dont la concentration est comprise entre Y_2 et $+\infty$. Ces lignes de rosée sont tracées entre la ligne Y'_2Y_2 et la courbe p_2C_2 des tensions de vapeur saturée du liquide 2. Une telle ligne monte constamment de gauche à droite et sa tangente ne devient jamais verticale. Telle est la ligne X'_2X_2.

Les deux lignes limites Y'_1Y_1, Y'_2Y_2 ont une tangente verticale au point extrême où elles rencontrent la ligne critique du mélange.

§ IV. — Liquéfaction d'un mélange de gaz.

Les résultats que nous venons d'obtenir au sujet des courbes de rosée vont nous permettre de discuter les effets que l'on observe lorsque l'on cherche à liquéfier un mélange de deux gaz. Nous nous appuierons sur deux théorèmes que nous allons démontrer.

Considérons un mélange gazeux de composition X et cherchons dans quelles conditions ce mélange demeurera homogène, dans quelles conditions il passera en partie à l'état liquide.

Nous savons déjà que les régions du plan dans lesquelles doit se trouver le point figuratif pour que l'on observe l'une ou l'autre de ces deux catégories de phénomènes sont séparées l'une de l'autre par la courbe de rosée; mais il importe de distinguer à quelle catégorie de phénomènes appartient chacune de ces deux régions.

Au § II, nous avons obtenu une règle qui va nous permettre de résoudre cette question.

Au point figuratif (Π, T), on calcule la quantité ξ par l'équation

$$F_2(\xi, \Pi, V) = f_2(X, \Pi, T), \tag{7}$$

puis l'on détermine la valeur prise par la fonction

$$(19)\qquad H(X, \Pi, T) = F_1[\xi(X, \Pi, T), \Pi, T] - f_1(X, \Pi, T).$$

Si cette valeur est négative, au point (T, Π) le mélange de composition X passe en partie à l'état liquide; si, au contraire, cette valeur est positive, au point (T, Π) le mélange gazeux de concentration X demeure homogène.

Comme la fonction $H(X, \Pi, T)$ ne peut changer de signe qu'en passant par zéro, et qu'elle ne devient égale à o qu'aux divers points de la courbe de rosée du mélange de concentration X, il suffit de déterminer le signe pris par la fonction $H(X, \Pi, T)$ en un point infiniment voisin de la courbe de rosée.

Soient donc (T, Π) un point situé sur la ligne de rosée du mélange de concentration X, et $(T + dT, \Pi + d\Pi)$ un point infiniment voisin de celui-là.

Nous aurons

$$\begin{aligned} &H(X, \Pi + d\Pi, T + dT) - H(X, \Pi, T) \\ &= \frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial \xi} d\xi + \left[\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_1(X, \Pi, T)}{\partial \Pi}\right] d\Pi \\ &\qquad + \left[\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial f_1(X, \Pi, T)}{\partial T}\right] dT, \end{aligned}$$

ou bien, puisque

$$H(X, \Pi, T) = o,$$

$$(20)\quad \left\{ \begin{aligned} H(X, \Pi + d\Pi, T + dT) = &\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial \xi} d\xi \\ &+ \left[\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_1(\xi, \Pi, T)}{\partial \Pi}\right] d\Pi \\ &+ \left[\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial f_1(\xi, \Pi, T)}{\partial T}\right] dT. \end{aligned} \right.$$

Mais l'égalité (7), qui définit $\xi(X, \Pi, T)$, donne

$$(20^{\text{bis}})\quad \left\{ \begin{aligned} o = &\frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial \xi} d\xi \\ &+ \left[\frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial \Pi}\right] d\Pi \\ &+ \left[\frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial T}\right] dT. \end{aligned} \right.$$

Si l'on tient compte de l'identité

$$\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial \xi} = 0,$$

les égalités (20) et (20bis) donnent

$$\begin{aligned} &H(X, \Pi + d\Pi, T + dT) \\ &= \left[\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial \Pi} + \xi \frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \frac{\partial f_1(X, \Pi, T)}{\partial \Pi} - \xi \frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial \Pi}\right] d\Pi \\ &+ \left[\frac{\partial F_1(\xi, \Pi, T)}{\partial T} + \xi \frac{\partial F_2(\xi, \Pi, T)}{\partial T} - \frac{\partial f_1(X, \Pi, T)}{\partial T} - \xi \frac{\partial f_2(X, \Pi, T)}{\partial T}\right] dT, \end{aligned}$$

ou bien, en tenant compte des égalités (11) et (12),

$$(11)\quad \left\{ \begin{aligned} &H(X, \Pi + d\Pi, T + dT) \\ &= \Big\{ (1+\xi) V(\xi, \Pi, T) - (1+X) v(X, \Pi, T) \\ &\quad + (X - \xi) \left[v(X, \Pi, T) + (1+X) \frac{\partial v(X, \Pi, T)}{\partial X} \right] \Big\} d\Pi \\ &\quad + \frac{E}{T} [(1+\xi) Q(\xi, \Pi, T) - (1+X) q(X, \Pi, T) + (X - \xi) l_2(X, \Pi, T)] dT. \end{aligned} \right.$$

Supposons d'abord $d\Pi = 0$. Nous aurons, d'après l'égalité (19),

$$\begin{aligned} &H(X, \Pi, T + dT) \\ &= \frac{E}{T} [(1+\xi) Q(\xi, \Pi, T) - (1+X) q(X, \Pi, T) + (X - \xi) l_2(X, \Pi, T)] dT. \end{aligned}$$

Si nous nous reportons à l'inégalité (15), nous voyons que $H(X, \Pi, T + dT)$ a toujours le signe de dT; ce résultat, comparé à la règle que nous rappelions tout à l'heure, conduit au théorème suivant :

La couche de rosée d'un mélange gazeux de concentration X *partage le plan en deux régions : l'une dans laquelle le mélange se condense en partie; l'autre dans laquelle il demeure homogène; on passe toujours de la première région à la seconde lorsque, en se déplaçant de gauche à droite sur une parallèle à l'axe des températures, on vient à traverser la courbe de rosée.*

Faisons maintenant, dans l'égalité (21), $dT = 0$. Nous trouve-

rons

$$\begin{aligned} &H(X, \Pi + d\Pi, T) \\ &= \Big\{ (1+\xi) V(\xi, \Pi, T) - (1+X) v(X, \Pi, T) \\ &\quad + (X-\xi) \left[v(X, \Pi, T) + (1+X) \frac{\partial v(X, \Pi, T)}{\partial X} \right] \Big\} d\Pi. \end{aligned}$$

Si nous tenons compte de l'égalité (16) et de l'inégalité (15), nous voyons que $H(X, \Pi + d\Pi, T)$ est toujours de signe contraire au produit $\frac{d\Pi}{dT} d\Pi$. En nous reportant aux règles énoncées tout à l'heure, nous parvenons au résultat suivant :

Caractérisons, comme au théorème précédent, les deux régions en lesquelles le plan est divisé par la ligne de rosée du mélange de concentration X ; *élevons-nous sur une parallèle à l'axe des pressions ; au moment où nous traverserons la ligne de rosée, nous passerons de la seconde région à la première, si* $\frac{d\Pi}{dT}$ *est positif au point de rencontre, et de la première région à la seconde, si* $\frac{d\Pi}{dT}$ *est négatif au point de rencontre.*

Les deux propositions que nous venons de démontrer sont évidemment équivalentes.

Elles entraînent d'une manière immédiate une conséquence que nous allons tout d'abord énoncer :

Pour qu'un mélange gazeux de concentration X, *comprimé à une température constante* T, *se condense en partie pour des pressions convenablement choisies, il faut et il suffit que la parallèle à l'axe des pressions qui a* T *pour abscisse constante, rencontre la courbe de rosée du mélange de concentration* X.

L'application de cette règle conduit à distinguer deux cas :

1° *La concentration* X *du mélange est comprise entre* 0 *et* Y_1, *ou bien entre* Y_2 *et* $+\infty$.

Dans ce cas, pour que le mélange puisse être partiellement liquéfié sous des pressions convenables, il faut et il suffit que

la température T *soit inférieure à la température critique* $\Theta(X)$ *d'un mélange de concentration* X.

2° *La concentration* X *du mélange est comprise entre* Y_1 *et* Y_2.

Dans ce cas, pour que le mélange puisse être partiellement liquéfié sous des pressions convenables, il faut et il suffit que la température T *soit inférieure à la température* $\mathfrak{T}(X)$ *pour laquelle la ligne de rosée du mélange de concentration* X *admet une tangente verticale.*

C'est donc seulement dans le premier cas que la température critique peut encore être définie, comme pour un fluide unique : *la plus haute température pour laquelle le mélange fluide puisse être observé en équilibre sous l'aspect de deux couches, l'une liquide, l'autre gazeuse.*

Dans le second cas, cette définition serait inacceptable.

Nous avons donné le premier des deux théorèmes que nous avions annoncés, et nous en avons déduit les conséquences; venons maintenant au second.

Considérons un mélange qui, sous la pression Π, à la température T, est partagé en deux couches, l'une gazeuse, l'autre liquide; la couche gazeuse a une concentration s; la couche liquide, une concentration S. Ces concentrations sont définies par les égalités

$$(1)\qquad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T). \end{cases}$$

D'autre part, au point (T, Π) passe la courbe de rosée d'un mélange gazeux de concentration X; la rosée que laisse déposer ce mélange a, en ce point, la concentration ξ; X et ξ sont liés par les équations

$$(9)\qquad \begin{cases} f_1(X, \Pi, T) = F_1(\xi, \Pi, T), \\ f_2(X, \Pi, T) = F_2(\xi, \Pi, T). \end{cases}$$

La comparaison des égalités (1) et (9) donne

$$s = X,$$
$$S = \xi,$$

et conduit au théorème suivant :

Si, au point (T, Π), *un mélange est séparé en deux couches, l'une gazeuse, l'autre liquide, la couche gazeuse a la concentration du mélange dont la ligne de rosée passe au point* (T, Π); *la couche liquide a la concentration que la rosée déposée par ce mélange présente en ce point.*

De ce théorème nous allons déduire en premier lieu la conséquence suivante :

Prenons un mélange gazeux de concentration X, *à une température constante* T, *inférieure à la température critique* Θ(X) *de ce mélange. Élevons graduellement la pression* Π *supportée par ce mélange. Avant que cette pression atteigne la pression critique qui correspond à la température* T, *le mélange est en entier à l'état liquide.*

Soit, en effet, $\mathfrak{P}$ la pression critique qui correspond à la température T. Au point (T, $\mathfrak{P}$) de la ligne critique passe une ligne de rosée relative à un mélange gazeux de concentration X'. La rosée déposée par ce mélange a aussi, en ce point, la concentration X'. Supposons que notre système arrive au point (T, $\mathfrak{P}$) séparé en deux couches : une couche gazeuse renfermant des masses m_1, m_2 des corps 1 et 2 et une couche liquide renfermant des masses M_1, M_2 des mêmes corps; nous aurons

$$\frac{m_2}{m_1} = X', \qquad \frac{M_2}{M_1} = X'.$$

Mais, d'autre part, si nous désignons par $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$ les masses totales des corps 1 et 2 contenues dans le système, nous aurons

$$m_1 + M_1 = \mathfrak{M}_1, \qquad m_2 + M_2 = \mathfrak{M}_2,$$
$$\frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1} = X.$$

Ces diverses égalités donnent les nouvelles égalités

$$m_1 + M_1 = \mathfrak{M}_1,$$
$$X'(m_1 + M_1) = X\,\mathfrak{M}_1,$$

qui ne pourraient être vérifiées que si l'on avait

$$X' = X.$$

Or les hypothèses faites montrent que la courbe de rosée qui passe au point $(T, \mathfrak{P})$ est située à gauche de la courbe de rosée relative au mélange de concentration X; elle correspond donc à un mélange gazeux dont la concentration X′ surpasse X. Ainsi, il nous est impossible de supposer que le système arrive au point $(T, \mathfrak{P})$ séparé en deux couches.

Nous ne pouvons supposer, non plus, que le système arrive au point $(T, \mathfrak{P})$ en entier à l'état gazeux, car le point $(T, \mathfrak{P})$ est, par rapport à la courbe de rosée du mélange de concentration X, dans la région que l'on quitte lorsqu'on traverse la courbe de ganche à droite.

Nous sommes donc forcé d'admettre que le mélange arrive au point $(T, \mathfrak{P})$ en entier à l'état liquide, conformément au théorème énoncé.

Examinons maintenant les diverses formes de condensation que peut présenter un mélange de deux gaz comprimés à température constante.

Deux cas sont à distinguer :

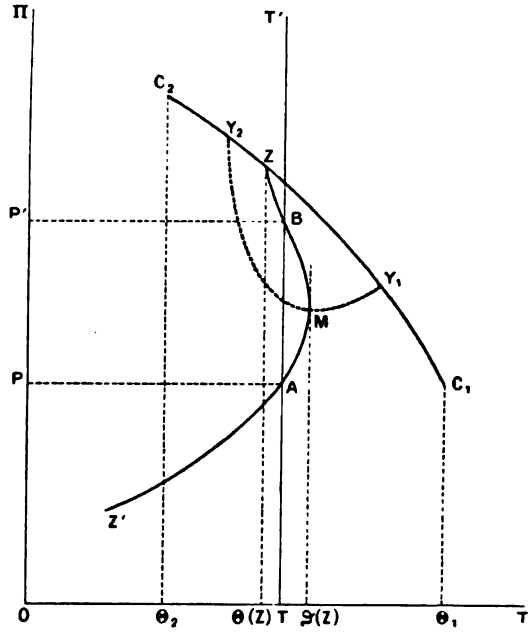
1° *Le mélange a une concentration quelconque; on le comprime à une température inférieure à sa température critique.*

Le mélange demeure à l'état de gaz homogène jusqu'à ce que la pression devienne celle pour laquelle on rencontre la ligne de rosée du mélange; à ce moment, le liquide commence à apparaître; la quantité de liquide que le système renferme va en augmentant. Pour une certaine pression, le système est entièrement à l'état liquide; la pression continuant à croître indéfiniment, il demeure sans cesse homogène.

2° *Le mélange a une concentration* Z, *comprise entre* Y_1 *et* Y_2; *il est comprimé à une température constante* T, *inférieure à la température* $\mathfrak{I}(Z)$ *pour laquelle sa ligne de rosée admet une tangente verticale, mais supérieure à sa température critique* $\Theta(Z)$.

Le point figuratif se déplace sur une parallèle TT′ à OΠ (*fig.* 17). Tant que la pression Π demeure inférieure à l'ordonnée P du

Fig. 17.



point A où la ligne TT′ rencontre pour la première fois la ligne de rosée Z′Z du mélange, le mélange demeure à l'état gazeux homogène.

Lorsque la pression àtteint, puis dépasse la valeur P, le mélange se condense en partie; la quantité de liquide formée croît d'abord avec la pression, *mais elle ne continue pas toujours à croître; pour une certaine valeur de la pression, elle passe par un maximum, puis diminue et finit par disparaître entièrement au moment où la pression atteint la valeur* P′, ordonnée de la seconde rencontre B de la droite TT′ avec la ligne de rosée Z′Z.

Lorsque la pression surpasse P′, le mélange est, de nouveau, à l'état gazeux, homogène. Il demeure homogène lorsque le point figuratif dépasse la ligne critique.

§ V. — Historique et vérifications expérimentales.

Le phénomène de *condensation rétrograde,* pour employer le mot de M. Kuenen, que présente le mélange dans le second des deux cas que nous venons d'étudier, est assez étrange pour nécessiter le contrôle de l'expérience; c'est d'ailleurs l'expérience qui a, tout d'abord, révélé ce phénomène; indiquons brièvement par quelle suite de recherches on est parvenu à l'interprétation de ces effets.

En 1880, M. Cailletet [1] fit une observation extrêmement importante et extrêmement inattendue. Ayant comprimé, dans l'appareil qui lui avait servi à liquéfier les gaz permanents, un mélange formé de 1 volume d'air et de 5 volumes d'acide carbonique, il vit une partie du mélange prendre l'état liquide sous une pression modérée. Puis, continuant à augmenter la pression avec lenteur, afin que la température demeurât constante, M. Cailletet vit le liquide disparaître lorsque la pression avait atteint une certaine valeur. Si l'on diminue lentement la pression, le liquide reparaît subitement au moment où l'on revient à la pression pour laquelle il avait disparu dans la première expérience; à une température donnée, on voit le ménisque se reformer dès que la pression a atteint une valeur déterminée, d'autant plus basse que la température est plus élevée. Ainsi le liquide peut être distingué du gaz :

A 132^{atm}	à la température de	$+5,5^{\circ}$ C.
124	»	+10
120	»	+13
113	»	+18
110	»	+19

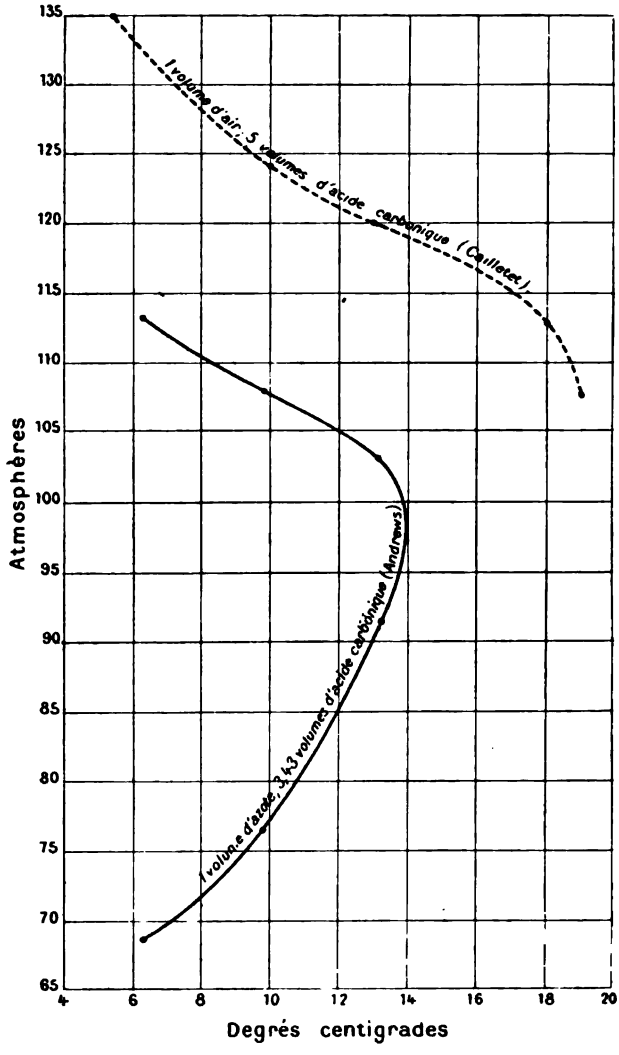
Enfin, à 21°, le mélange, comprimé au-dessus de 350^{atm}, ne se liquéfie plus. Ces résultats sont représentés sur la *fig.* 18 par une ligne en traits interrompus.

---

[1] CAILLETET, *Expériences sur la compression des mélanges gazeux* (*Comptes rendus,* t. XC, p. 210; 1880). — *Expériences sur la compressibilité des mélanges gazeux* (*Journal de Physique,* 1re série, t. IX, p. 192; 1880). — L. CAILLETET et P. HAUTEFEUILLE, *Recherches sur la liquéfaction des mélanges gazeux* (*Comptes rendus,* t. XCII, p. 901; 1881).

De son côté, M. Van der Waals [1], en étudiant un mélange de 9 volumes d'acide carbonique pour 1 volume d'air, trouva, à

Fig. 18.



diverses températures, les valeurs suivantes pour la pression P,

[1] J.-D. Van der Waals, *Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*, trad. par F. Roth, p. 143 (Leipzig, 1881).

sous laquelle le liquide commence à apparaître, et pour la pression P′ sous laquelle il disparaît :

A	$+25^{\circ}$ C.	$P = 77,5^{atm}$	$P' = 95^{atm}$
	$+20,4$	72	103
	$+19,2$	»	106
	$+2$	»	145

Un mélange de 7 volumes d'acide carbonique et de 3 volumes d'acide chlorhydrique donna les résultats suivants :

A	$+22^{\circ},5$	$P = 69^{atm}$	$P' = 115^{atm}$
	$+0^{\circ}$	39^{atm}	150^{atm}

A la température de $+31^{\circ},6$ C. les deux pressions P et P′ deviennent égales entre elles et égales à 90^{atm}.

Le 18 mars 1886, M. Stokes communiquait à la Société royale de Londres un Mémoire posthume d'Andrews (¹). Dans ce Mémoire, l'illustre inventeur du point critique étudiait la compressibilité de mélanges d'azote et d'acide carbonique.

Un mélange de 3 volumes d'acide carbonique et de 4 volumes d'azote ne put être liquéfié sous aucune pression, même à la température de 2°.

Au contraire, un mélange de 6,2 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'azote présenta les faits suivants :

A la température de $+3^{\circ},5$ C., le liquide commença à apparaître sous une pression de $48^{atm},3$. La pression augmentant, la quantité de liquide augmenta en même temps. Sous une pression de 102^{atm}, le gaz était réduit à une toute petite bulle qui finit elle-même par disparaître.

A température plus élevée, le phénomène observé par M. Cailletet et par M. Van der Waals se produisait; le liquide, après avoir apparu sous une certaine pression, disparaissait sous une pression plus élevée.

Un mélange de 3,43 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'azote donna les valeurs suivantes pour la pression P, sous la-

---

(¹) ANDREWS, *On the properties of matter in the gaseous and liquid states under various conditions of temperature and pressure* (*Philosophical Transactions*, vol. CLXXVIII, p. 57; 1888).

quelle le liquide apparaît, et pour la pression P′, sous laquelle le liquide disparaît.

$+6^{\circ},3$ C.	$P = 68^{atm},7$	$P' = 113^{atm},2$
9,9	76,6	107,8
13,2	91,6	103,2

On voit que les valeurs P et P′ tendent à devenir égales entre elles et à 98^{atm} pour une température de 14° environ.

Ces résultats sont représentés, sur la *fig.* 18, par une ligne en traits pleins.

En 1883, Jamin (¹) proposa une théorie du curieux phénomène découvert par M. Cailletet et par M. Van der Waals. Remarquant que le point critique d'un fluide unique est le point où le gaz et la vapeur ont même densité, il supposa qu'à cette température le liquide ne cessait pas d'avoir des propriétés distinctes de celles de la vapeur; mais que, ayant même pesanteur spécifique que la vapeur, il demeurait mélangé à cette vapeur et qu'il formait avec elle un fluide d'aspect homogène; étendant ensuite cette manière de voir à un mélange de deux fluides, d'air et d'acide carbonique, par exemple, il supposa que la disparition du mélange liquide sous une pression suffisamment élevée n'était qu'une disparition apparente; le mélange liquide continuait à subsister, mais sa densité était devenue égale à celle du mélange gazeux : il se répandait dans celui-ci au point de ne pouvoir plus en être distingué.

Si cette théorie est exacte, la disparition du liquide se produira sous une pression d'autant plus faible que le gaz difficilement liquéfiable, mélangé à l'acide carbonique, sera plus dense. Ainsi il faudra, pour voir disparaître le liquide, exercer une pression plus grande lorsque le gaz mélangé est de l'hydrogène que lorsque ce gaz est de l'air. Ce résultat, prévu par Jamin, a été vérifié par M. Cailletet.

D'après l'explication de la disparition du liquide donnée par Jamin, il semble qu'en continuant à comprimer le système, la densité du mélange gazeux doive devenir supérieure à la densité du liquide, et que, par conséquent, le liquide doive se rassembler au

(¹) JAMIN, *Sur le point critique des gaz liquéfiables* (*Comptes rendus*, t. XCVI; 1883. — *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. II, p. 389; 1883).

sommet du tube. « C'est un second essai, dit Jamin, que j'ai proposé à M. Cailletet, qui s'est empressé de le tenter; il n'y a pas réussi, mais je ne désespère pas. »

Mais la théorie de M. Jamin présente une autre difficulté non moins grave. Il ne suffit pas, en effet, que deux fluides présentent la même densité pour qu'ils se mélangent de telle manière qu'il ne soit plus possible de les distinguer; les expériences de Plateau sur la statique des liquides soustraits à l'action de la pesanteur sont là pour le prouver. Pour que deux fluides, primitivement séparés, viennent à se mélanger, il faut que leurs attractions moléculaires deviennent les mêmes. Au point critique d'un fluide unique, cette condition est évidemment vérifiée si l'on admet que le liquide et la vapeur deviennent identiques. Mais on ne voit plus pourquoi deux mélanges d'acide carbonique et d'air, l'un liquide, l'autre gazeux, auraient les mêmes attractions moléculaires au moment où ils ont la même densité.

Malgré ces difficultés de l'explication proposée par M. Jamin, c'est encore à cette explication que s'en tiennent, en 1889, MM. Cailletet et Colardeau ([1]).

En 1888 ([2]), nous avons proposé de renoncer à l'explication proposée par Jamin et de chercher l'éclaircissement des phénomènes observés par M. Cailletet dans la théorie des doubles mélanges, telle qu'elle résulte des principes posés par M. J.-W. Gibbs, c'est-à-dire dans les équations (1). Dès cette époque nous avons marqué le rôle important que devait jouer, dans cet éclaircissement, la courbe lieu des points (T, Π) pour lesquels les équations (1) assignent une masse nulle au mélange liquide, c'est-à-dire la courbe de rosée; nous avons montré que les effets observés par M. Cailletet indiquaient, pour certaines de ces courbes, l'existence de deux branches se raccordant en touchant une droite parallèle à l'axe des pressions; en résumé, dès ce moment, nous avons esquissé les principaux traits de la théorie que

---

([1]) CAILLETET et COLARDEAU, *Sur l'état de la matière au voisinage du point critique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII, p. 269; 1889).

([2]) P. DUHEM, *Sur la liquéfaction de l'acide carbonique en présence de l'air* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 158; 1888).

l'on vient de lire; nous avions seulement omis de considérer la *ligne critique* du mélange.

En 1891, M. J.-D. Van der Waals, à qui l'on devait déjà de si fécondes recherches sur la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux, publia un important Mémoire (¹) sur la théorie des doubles mélanges.

Si l'on désigne par s la concentration du mélange, par ρ sa densité, par T la température absolue, le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse de ce mélange peut être désigné par $Z(s, \rho, T)$. M. Van der Waals fait le changement de variables suivant

$$\rho = \frac{1}{v},$$

$$s = \frac{x}{1-x},$$

qui transforme la fonction $Z(s, \rho, T)$ en la fonction qu'il désigne par $\psi(x, v, T)$. Laissant alors la température T constante, et portant sur trois axes rectangulaires les valeurs des variables x, v et ψ, il se propose de construire la surface

$$\psi = \psi(x, v, T).$$

Cette surface construite, les propriétés du mélange, sa constitution homogène ou sa séparation en deux couches peuvent être étudiées par les méthodes que M. Gibbs a appliquées à la surface représentant le potentiel thermodynamique interne d'un fluide unique en fonction du volume spécifique et de la température.

Cette surface, construite au moyen de certaines hypothèses et de certaines approximations, conduisait à reconnaître la possibilité de phénomènes analogues à ceux que M. Cailletet avait découverts et que M. Van der Waals avait rencontrés, de son côté, presque en même temps que M. Cailletet. L'explication de ces phénomènes, brièvement indiquée par M. Van der Waals (²), a été déduite plus complètement des principes de cet auteur par

(¹) J.-D. Van der Waals, *Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes* (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXIV, p. 1; 1891).

(²) J.-D. Van der Waals, *Théorie moléculaire*, etc. (*Archives néerlandaises*, t. XXIV, p. 54 et seqq.; 1891).

M. J.-P. Kuenen [1]. La théorie donnée par M. Van der Waals et par M. Kuenen concorde entièrement avec celle que nous venons de développer. La température que nous avons nommée *température critique* d'un mélange de concentration Z et que nous avons désignée par $\Theta(Z)$ est nommée par M. Kuenen *température du point de plissement*. La température $\mathfrak{T}(Z)$, où la ligne de rosée du mélange de concentration Z admet une tangente parallèle à OΠ, reçoit, dans le Mémoire de M. Kuenen, le nom de *température du point de contact critique*. Ces dénominations sont empruntées au rôle que jouent ces points sur la surface de M. Van der Waals. M. Kuenen a très nettement marqué les caractères de ces deux points dans le passage suivant :

« Considère-t-on la différence en composition et en densité des deux phases coexistantes, on trouve qu'à la fin de la condensation cette différence sera très petite au voisinage de la température du point de plissement, tant au-dessous qu'au-dessus, et qu'elle croîtra à mesure que la température s'éloigne de la température du point de plissement. C'est ainsi que la petite quantité de liquide qui se forme immédiatement au-dessous de la température du point de contact critique pourra différer très notablement de la phase vapeur; un ménisque plan n'est pas à prévoir en ce point. Les propriétés du point critique d'une matière isolée paraissent donc, chez les mélanges, être en quelque sorte répartis sur deux points, le point de contact critique et le point de plissement. En effet, la propriété qu'au-dessus de la température critique il ne peut coexister deux phases appartient, chez les mélanges, à la température du point de contact critique. Au point de plissement, par contre, nous retrouvons la particularité de la coexistence de deux phases identiques. »

D'après l'explication que nous avons donnée en 1888 des phé-

---

[1] J.-P. Kuenen, *Metingen betreffende het Oppervlak van Van der Waals voor Mengsels van Koolzuur en Chloormethyl* (*Præfschrift*. Leyde; 1892). — *Mesures concernant la surface de Van der Waals pour les mélanges d'acide carbonique et de chlorure de méthyle* (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXVI, p. 354; 1893). — *Messungen über die Oberfläche von Van der Waals für Gemische von Kohlensaüre und Chlormethyl* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XI, p. 38; 1893).

nomènes observés dans la compression des mélanges fluides, voici comment les faits doivent se passer aux températures où s'observe la condensation rétrograde :

La température étant maintenue constante, et la pression croissant, au moment où l'on atteint la courbe de rosée, le liquide commence à apparaître dans le système; *la masse du liquide, partant de zéro, croît d'abord, passe par un maximum, puis décroît d'une manière continue et redevient égale à zéro au moment où l'on atteint pour la seconde fois la ligne de rosée.* Les explications plus complètes données ensuite par M. Van der Waals et par M. Kuenen conduisent aux mêmes conclusions.

Or ces conclusions ne sont pas conformes aux observations de M. Cailletet, de M. Van der Waals, d'Andrews, de MM. Cailletet et Colardeau; empruntons à Andrews la description des phénomènes observés.

« Si l'on répète l'expérience à plus haute température, dit-il, les phénomènes qui se manifestent sont très différents. La température étant maintenue constante, l'acide carbonique liquide apparaît tout d'abord, terminé par la surface concave habituelle. Si l'on augmente la pression, le volume du liquide augmente en même temps d'une manière continue sans changement marqué dans les apparences. Si l'on persiste à faire croître la pression, la surface de séparation devient plane et indistincte, et, la compression continuant, elle finit par disparaître, la masse entière devient homogène.

» La position qu'occupe la surface de séparation dans le tube au moment de sa disparition dépend de la température à laquelle les observations sont faites. A 14° le liquide occupe, immédiatement avant le moment où la surface de séparation s'efface, environ les deux tiers du volume total.

» Il est difficile de fixer avec précision la pression exacte sous laquelle, à une température donnée, les dernières traces de la surface de séparation disparaissent; mais on peut obtenir un point bien défini en diminuant la pression jusqu'à l'apparition d'un brouillard; la surface de séparation du liquide reparaît aussitôt sous forme estompée. L'aspect de ce brouillard est remarquable. Il occupe, dans le tube, plusieurs millimètres de hauteur et lorsque

la surface plane de séparation apparaît, elle se manifeste non pas dans la région médiane de ce brouillard, mais un tiers plus bas. »

M. Kuenen a pu montrer que ces phénomènes avaient été observés en des systèmes où la lenteur de la diffusion n'avait pas permis à l'équilibre de s'établir; au moyen d'un petit agitateur, il a pu faire cesser ces apparences et observer la diminution graduelle de la masse du liquide, telle que la théorie la faisait prévoir.

CHAPITRE IV.

DISSOLUTION DES GAZ PARFAITS.

§ I. — Mélanges formés de deux couches, dont l'une se compose de gaz parfaits.

La condition d'équilibre d'un mélange formé de deux couches est exprimée par les égalités (4) du Chapitre I,

$$(1)\qquad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = F_1(S, \Pi, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = F_2(S, \Pi, T), \end{cases}$$

dans lesquelles

s est la concentration de la première couche;
S la concentration de la seconde couche;
f_1, f_2 les fonctions potentielles thermodynamiques des corps 1 et 2 au sein de la première couche;
F_1, F_2 les fonctions potentielles thermodynamiques des corps 1 et 2 au sein de la seconde couche.

Ces égalités sont générales. Nous allons chercher quelle forme particulière elles prennent lorsque la première couche est un mélange de gaz que l'on peut regarder comme sensiblement parfaits, et développer les conséquenees qui se déduisent de cette forme particulière.

Le mélange gazeux, dont le volume est V, est formé d'une masse m_1 du gaz 1 et d'une masse m_2 du gaz 2. Pour maintenir

en équilibre la masse m_1, prise isolément, dans le volume V, à la température T, il faudrait lui appliquer une pression partielle p_1. Pour maintenir en équilibre la masse m_2, prise isolément, dans le volume V, à la température T, il faudrait lui appliquer une pression partielle p_2. La définition d'un mélange de gaz parfaits [1] nous enseigne que pour maintenir le mélange des deux masses m_1, m_2 en équilibre sous le volume V, à la température T, il faut lui appliquer une pression

$$\Pi = p_1 + p_2. \tag{2}$$

Soit $\Phi_1(p_1, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante p_1, à la température T, de l'unité de masse du gaz 1. Soit $\Phi_2(p_2, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante p_2, à la température T, de l'unité de masse du gaz 2. Soit $h(m_1, m_3, \Pi, T)$ le potentiel thermodynamique sous la pression constante Π, à la température T, du mélange formé par les masses m_1, m_2 des gaz 1 et 2. La même définition nous apprend que

$$h(m_1, m_2, \Pi, T) = m_1\Phi_1(p_1, T) + m_2\Phi_2(p_2, T). \tag{3}$$

Imaginons que, la température T et la pression Π demeurant invariables, on fasse varier les masses m_1, m_2 de quantités infiniment petites arbitraires dm_1, dm_2; la quantité $h(m_1, m_2, \Pi, T)$ subira une variation

$$\left\{\begin{aligned} dh(m_1, m_2, \Pi, T) &= \Phi_1(p_1, T)\,dm_1 + \Phi_2(p_2, T)\,dm_2, \\ &\quad + m_1 \frac{\partial \Phi_1(p_1, T)}{\partial p_1}\,dp_1 + m_2 \frac{\partial \Phi_2(p_2, T)}{\partial p_2}\,dp_2. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Soit w_1 le volume spécifique du gaz 1 sous la pression p_1, à la température T; soit w_2 le volume spécifique du gaz 2 sous la pression p_2, à la température T; nous aurons

$$\frac{\partial \Phi_1(p_1, T)}{\partial p_1} = w_1, \qquad \frac{\partial \Phi_2(p_2, T)}{\partial p_2} = w_2. \tag{5}$$

---

[1] P. DUHEM, *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits*, Chap. II (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, t. II, n° 8; 1892).

D'ailleurs,

$$m_1 w_1 = m_2 w_2 = V.$$

Nous pouvons donc écrire

$$m_1 \frac{\partial \Phi_1(p_1, T)}{\partial p_1} dp_1 + m_2 \frac{\partial \Phi_2(p_2, T)}{\partial p_2} dp_2 = V(dp_1 + dp_2).$$

Pour que la pression Π demeure constante, il faut et il suffit, en vertu de l'égalité (3), que

$$dp_1 + dp_2 = 0.$$

Cette condition permet d'écrire

$$m_1 \frac{\partial \Phi_1(p_1, T)}{\partial p_1} dp_1 + m_2 \frac{\partial \Phi_2(p_2, T)}{\partial p_3} dp_2 = 0,$$

en sorte que l'égalité (4) devient

$$d\,h(m_1, m_2, \Pi, T) = \Phi_1(p_1, T)\,dm_1 + \Phi_2(p_2, T)\,dm_2,$$

égalité qui équivaut à celles-ci :

$$\frac{\partial h(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1} = \Phi_1(p_1, T),$$

$$\frac{\partial h(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_2} = \Phi_2(p_2, T).$$

On a d'ailleurs, par définition,

$$\frac{\partial h(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_1} = f_1(s, \Pi, T),$$

$$\frac{\partial h(m_1, m_2, \Pi, T)}{\partial m_2} = f_2(s, \Pi, T).$$

Si donc la première couche du mélange double est un mélange de gaz parfaits, on a

$$(6) \qquad \begin{cases} f_1(s, \Pi, T) = \Phi_1(p_1, T), \\ f_2(s, \Pi, T) = \Phi_2(p_2, T), \end{cases}$$

et les conditions d'équilibre (1) *du mélange double deviennent*

$$(7) \qquad \begin{cases} F_1(S, \Pi, T) = \Phi_1(p_1, T), \\ F_2(S, \Pi, T) = \Phi_2(p_2, T). \end{cases}$$

Ces égalités peuvent être simplifiées. Si l'on désigne par $V(S, \Pi, T)$ le volume spécifique de la seconde couche, on a

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} = V(S, \Pi, T) - S(1+S)\frac{\partial V(S, \Pi, T)}{\partial S},$$

$$\frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} = V(S, \Pi, T) + (1+S)\frac{\partial V(S, \Pi, T)}{\partial S}.$$

Si l'on observe que le volume spécifique de la couche liquide est négligeable, on pourra remplacer ces égalités par les égalités

$$\frac{\partial F_1(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} = 0, \qquad \frac{\partial F_2(S, \Pi, T)}{\partial \Pi} = 0,$$

en vertu desquelles les fonctions F_1, F_2 peuvent être regardées comme sensiblement indépendantes de la pression Π. Les conditions d'équilibre (7) peuvent alors s'écrire simplement

$$(8) \qquad \begin{cases} F_1(S, T) = \Phi_1(p_1, T), \\ F_2(S, T) = \Phi_2(p_2, T). \end{cases}$$

Elles nous montrent que, *si l'on se donne la concentration* S *de la couche liquide et la température, les pressions partielles des corps* 1 *et* 2 *dans le mélange gazeux sont entièrement déterminées,* en sorte que l'on peut poser

$$(9) \qquad \begin{cases} p_1 = p_1(S, T), \\ p_2 = p_2(S, T), \end{cases}$$

Si l'on différentie les égalités (8) en tenant compte des égalités (5), on trouve les égalités

$$(10) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} = w_1(p_1, T)\dfrac{\partial p_1(S, T)}{\partial S}, \\ \dfrac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} = w_2(p_2, T)\dfrac{\partial p_2(S, T)}{\partial S}. \end{cases}$$

Nous savons d'ailleurs que l'on a

$$\frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} < 0, \qquad \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} > 0.$$

Les égalités (10) entraînent donc les inégalités

$$(11) \qquad \frac{\partial p_1}{\partial S} < 0, \qquad \frac{\partial p_2}{\partial S} > 0.$$

Lorsqu'on augmente la concentration du mélange liquide, sans faire varier la température, on fait croître, dans le mélange gazeux, la pression partielle du corps 2 *et l'on diminue la pression partielle du corps* 1.

Soient

α_1 l'atomicité du gaz 1,
α_2 l'atomicité du gaz 2,
ϖ_1 le poids moléculaire du gaz 1,
ω_2 le poids moléculaire du gaz 2,
Σ le volume spécifique de l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression,
R une constante qui a la même valeur pour tous les gaz parfaits.

On a

$$w_1(p_1, T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{T}{p_1}, \qquad w_2(p_2, T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2} \frac{T}{p_2},$$

et les égalités (10) deviennent

$$(12) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} = \dfrac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T \dfrac{\partial \log p_1(S, T)}{\partial S}, \\ \dfrac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} = \dfrac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2} T \dfrac{\partial \log p_2(S, T)}{\partial S}. \end{cases}$$

L'identité

$$\frac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} + S \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} = 0,$$

appliquée, soit aux égalités (10), soit aux égalités (11), nous donne les égalités

$$(13) \qquad w_1(p_1, T) \frac{\partial p_1(S, T)}{\partial S} + S w_2(p_2, T) \frac{\partial p_2(S, T)}{\partial S} = 0,$$

$$(14) \qquad \frac{1}{\alpha_1 \varpi_1} \frac{\partial \log p_1(S, T)}{\partial S} + \frac{S}{\alpha_2 \varpi_2} \frac{\partial \log p_2(S, T)}{\partial S} = 0.$$

Les diverses égalités et inégalités que nous venons d'établir servent de fondements aux développements qui vont suivre; dans le présent Chapitre, nous les appliquerons à l'étude des phénomènes qui accompagnent la dissolution des gaz parfaits.

§ II. — Loi de Henry. Conséquences.

Le volume de la dissolution est

$$(M_1 + M_2)\,V(S, T),$$

en désignant par M_1 la masse du dissolvant et par M_2 la masse du gaz dissous; si cette masse M_2 était répandue à l'état gazeux dans un pareil volume, elle y exercerait une pression $\mathfrak{P}_2$ donnée par l'égalité

$$(M_1 + M_2)\,V(S, T)\,\mathfrak{P}_2 = \frac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2}\,TM_2,$$

qui peut encore s'écrire

$$(1 + S)\,V(S, T)\,\mathfrak{P}_2 = \frac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2}\,TS.$$

Bornons-nous au cas où le gaz est très faiblement soluble dans le liquide; soit $u_1(T)$ le volume spécifique du liquide à la température T et à l'état de pureté; S étant très petit, l'égalité précédente peut s'écrire

$$u_1(T)\,\mathfrak{P}_2 = \frac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2}\,TS. \tag{15}$$

La loi de Henry s'énonce ainsi :

Entre la pression $\mathfrak{P}_2$ et la pression partielle p_2 du gaz 2 dans le mélange aériforme qui surmonte la dissolution, il y a un rapport $C_2(T)$ qui dépend seulement de la nature du gaz 2 et de la température,

$$\frac{\mathfrak{P}_2}{p_2} = C_2(T). \tag{16}$$

Les égalités (15) et (16) donnent

$$p_2 = \frac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2}\,\frac{T}{u_1(T)\,C_2(T)}\,S. \tag{17}$$

On déduit de cette égalité

$$\frac{\partial \log p_2(S, T)}{\partial S} = \frac{1}{S}, \tag{18}$$

en sorte que l'égalité (14) devient

$$(19)\qquad \frac{\partial \log p_1(S, T)}{\partial S} = -\frac{\alpha_1 \varpi_1}{\alpha_2 \varpi_2}.$$

Les égalités (12) deviennent donc, pour une dissolution gazeuse qui suit la loi de Henry,

$$(20)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F_1(S, T)}{\partial S} = -\dfrac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2} T, \\[2ex] \dfrac{\partial F_2(S, T)}{\partial S} = \dfrac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2} \dfrac{T}{S}. \end{cases}$$

Si l'on se reporte à la définition, donnée ailleurs [1], des corps dissous qui appartiennent à la *série normale,* on voit que ces égalités permettent d'énoncer la proposition suivante :

Tous les gaz DIATOMIQUES *dont les dissolutions dans un même liquide suivent la loi de Henry, appartiennent, par rapport à ce dissolvant, à la série normale.*

Cette conséquence prête à une vérification expérimentale; si l'on détermine la constante i de la loi de M. Van't Hoff pour une dissolution gazeuse qui suit la loi de Henry, on devra trouver pour i la valeur 1.

M. Raoult a déterminé l'abaissement du point de congélation de l'eau à la suite de la dissolution de l'acide sulfurique, de l'ammoniaque et de l'acide sulfureux; ces diverses dissolutions suivent *très grossièrement* la loi de Henry; néanmoins, les expériences de M. Raoult donnent pour i les valeurs suivantes :

H^2S	$i = 1,04$
AzH^3	$i = 1,03$
SO^2	$i = 1,03$

qui s'accordent bien avec la proposition qui précède.

C'est à M. J.-H. Van't Hoff [2] que l'on doit l'importante re-

---

[1] P. DUHEM, *Dissolutions et mélanges. Deuxième Mémoire : Les propriétés physiques des dissolutions,* Chap. I, § V.

[2] J.-H. VAN'T HOFF, *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* (*Kongl. svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar.* Bandet XXI, n° 17, p. 29; 1886).

marque que les gaz diatomiques suivant la loi de Henry appartiennent à la série normale.

L'égalité (19) s'intègre sans peine. Si nous désignons par $P_1(T)$ la valeur de $p_1(S, T)$ pour $S = 0$, c'est-à-dire la tension de vapeur saturée du dissolvant pur, à la température T, cette égalité nous donne

$$p_1(S, T) = P_1(T) e^{-\frac{\alpha_1 \varpi_1}{\alpha_2 \varpi_2} S}. \tag{21}$$

Comme S est d'ailleurs supposé très petit, on voit que $p_1(S, T)$ diffère très peu de $P_1(T)$.

§ III. — Chaleur de dissolution d'un gaz.

Nous verrons, au prochain Chapitre, que l'égalité (21) entraîne la conséquence suivante :

Si une dissolution gazeuse suit la loi de Henry, la dilution de cette dissolution ne met en jeu aucune quantité de chaleur.

Nous allons, au présent paragraphe, nous proposer de déterminer la quantité de chaleur dégagée par la dissolution d'un gaz dans un liquide, lorsque la dissolution suit la loi de Henry.

Nous supposerons que, pendant toute la durée de la dissolution, la pression partielle p_2 du gaz soit maintenue constante dans le mélange aériforme qui surmonte la dissolution. La tension de la vapeur du dissolvant demeurant sensiblement constante pendant cette dissolution, il en sera de même de la pression totale Π supportée par le système. Soit x la concentration initiale de la dissolution, que *nous ne supposons pas saturée*. Si une masse δM_2 de gaz se dissout, il se dégage une quantité de chaleur $\lambda_2 \delta M_2$. Si $\mathfrak{H}$ est le potentiel thermodynamique du système sous la pression constante Π, à la température T, on aura

$$E \lambda_2 \delta M_2 = \delta \left(T \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial T} - \mathfrak{H} \right).$$

Or on a

$$\mathfrak{H} = m_1 \Phi_1(p_1, T) + m_2 \Phi_2(p_2, T) + M_1 F_1(x, T) + M_2 F_2(x, T)$$

et

$$\delta \mathfrak{H} = [F_2(x, T) - \Phi_2(p_2, T)] \delta M_2.$$

Par conséquent,

$$(22)\quad E\lambda_2 = \left[\Phi_2(p_2, T) - T\frac{\partial \Phi_2(p_2, T)}{\partial T}\right] - \left[F_2(x, T) - T\frac{\partial F_2(x, T)}{\partial T}\right].$$

Soit S la concentration de la solution saturée, sous la pression partielle p_2 du gaz 2, à la température T; nous aurons, en vertu des égalités (8),

$$F_2(S, T) = \Phi_2(p_2, T),$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial T} + \frac{\partial F_2(S, T)}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2(p_2, T)}{\partial T} = 0.$$

En vertu de ces égalités, l'égalité (22) peut s'écrire

$$(23)\quad E\lambda_2 = -T\frac{\partial F_2(S, T)}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial T} + \int_x^S \frac{\partial}{\partial s}\left[F_2(s, T) - T\frac{\partial F_2(s, T)}{\partial T}\right] ds.$$

Cette égalité (23) ne suppose pas l'exactitude de la loi de Henry. Invoquons maintenant cette loi, qui entraîne les égalités (20); ces égalités nous donneront

$$\frac{\partial}{\partial s}\left[F_2(s, T) - T\frac{\partial F_2(s, T)}{\partial T}\right] = 0,$$

et l'égalité (23) pourra s'écrire

$$(24)\quad \lambda_2 = -\frac{4\Sigma}{\alpha_2 \varpi_2}\frac{R}{E}T^2\frac{\partial \log S(p_2, T)}{\partial T}.$$

L'égalité (17) donne, d'ailleurs,

$$S(p_2, T) = \frac{\alpha_2 \varpi_2}{4\Sigma R}\frac{u_1(T)C_2(T)}{T}p_2.$$

Nous pouvons négliger les variations que la température fait éprouver au volume spécifique du dissolvant, et poser simplement $u_1(T) = u_1$. L'égalité précédente nous donnera alors

$$\frac{\partial \log S(p_2, T)}{\partial T} = \frac{\partial \log C_2(T)}{\partial T} - \frac{1}{T},$$

en sorte que l'égalité (24) prendra la forme

$$(25)\quad \lambda_2 = \frac{4\Sigma}{\alpha_2 \varpi_2}\frac{R}{E}T\left[1 - T\frac{d \log C_2(T)}{dT}\right].$$

La chaleur de dissolution d'un gaz ne dépend ni de la concentration initiale de la dissolution, ni de la pression sous laquelle la transformation se produit; elle ne dépend que de la température; en outre, comme le coefficient de solubilité varie en sens inverse de la température, *elle est positive pour tous les gaz et tous les dissolvants.*

Cette remarquable formule est due à G. Kirchhoff (1), qui l'a obtenue par des considérations très différentes des précédentes; nous avons indiqué (2) celles-ci en 1888.

CHAPITRE V.

LES MÉLANGES DE LIQUIDES VOLATILS.

§ I. — Propriétés générales des vapeurs émises par un mélange de liquides volatils.

Considérons un mélange de liquides volatils, 1 et 2, et supposons d'abord ces deux liquides miscibles en toute proportion; le mélange liquide renferme des masses M_1, M_2, des corps 1 et 2. Posons

$$x = \frac{M_2}{M_1}.$$

A une température déterminée T, dans le mélange gazeux qui surmonte le mélange liquide, les vapeurs des corps 1 et 2 atteignent des tensions partielles p_1, p_2, qui sont des fonctions de x et de T déterminées par les égalités [Chap. IV, égalités (8)]

$$(1)\qquad \begin{cases} F_1(x, T) = \Phi_1(p_1, T), \\ F_2(x, T) = \Phi_2(p_2, T). \end{cases}$$

---

(1) G. Kirchhoff, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, p. 177; 1858. — *Kirchhoff's Abhandlungen*, p. 463).

(2) P. Duhem, *Sur quelques propriétés des dissolutions* (*Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 5; 1888).

Nous avons vu que ces égalités entraînaient les inégalités suivantes [Chap. IV, inégalités (11)]

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial p_1(x, T)}{\partial x} < 0, \\ \dfrac{\partial p_2(x, T)}{\partial x} > 0. \end{cases}$$

De la seconde de ces inégalités, il résulte que la tension partielle $p_2(x, T)$ atteint, à la température T, sa plus grande valeur pour $x = +\infty$; or, cette valeur est la tension $P_2(T)$ de la vapeur saturée du liquide 2 pris à l'état de pureté.

De la première inégalité (2), il résulte que la tension partielle $p_1(x, T)$, atteint, à la température T, sa plus grande valeur pour $x = 0$; or cette valeur est la tension de vapeur saturée $P_1(T)$ du liquide 1 pris à l'état de pureté.

On a donc assurément

$$p_1(x, T) + p_2(x, T) < P_1(T) + P_2(T).$$

La tension de la vapeur mixte émise par un mélange de liquides volatils est toujours inférieure, à une température donnée, à la somme des tensions des vapeurs saturées émises, à la même température, par chacun des deux liquides qui composent le mélange.

Ce théorème est conforme aux observations de Regnault et de tous les physiciens qui, après lui, ont étudié la vaporisation des mélanges liquides.

La démonstration qui précède suppose que l'on puisse faire croître x d'une manière continue de 0 à $+\infty$; elle devient illusoire lorsque cette condition n'est pas remplie. La généralisation du théorème précédent et son extension aux liquides qui ne se dissolvent que partiellement nécessitent que l'on démontre au préalable un théorème important.

Imaginons que les liquides 1 et 2 ne se dissolvent que partiellement.

Prenons une masse fixe M_1 du liquide 1 et ajoutons-y une masse croissante M_2 du liquide 2. La concentration $x = \frac{M_2}{M_1}$ croît d'abord de zéro jusqu'à une certaine limite $s(T)$. Si l'on continue à faire

croître la masse du liquide 2, le mélange se sépare en deux couches, l'une de concentration $s(T)$, l'autre de concentration $S(T)$. Lorsque la valeur de la masse M_2 atteint, puis dépasse, le produit $M_1 S(T)$, le mélange redevient homogène et la concentration x croît de $S(T)$ à $+\infty$.

Lorsque x est compris entre o et s, les fonctions potentielles des liquides mélangés sont les fonctions $F_1(x, T)$, $F_2(x, T)$; les pressions partielles des vapeurs émises par ces liquides sont données par les équations (1).

Lorsque x est compris entre S et $+\infty$, les fonctions potentielles des liquides mélangés sont les fonctions $F'_1(x, T)$, $F'_2(x, T)$; les pressions partielles $p'_1(x, T)$, $p'_2(x, T)$ des vapeurs émises par ces liquides sont déterminées par les égalités

$$(1\ bis)\qquad \begin{cases} F'_1(x, T) = \Phi_1(p'_1, T), \\ F'_2(x, T) = \Phi_2(p'_2, T). \end{cases}$$

Les concentrations $s(T)$ et $S(T)$ des deux couches qui peuvent subsister en équilibre, au contact l'une de l'autre, sont déterminées par les égalités [Chap. I, égalités (4)],

$$(3)\qquad \begin{cases} F_1(s, T) = F'_1(S, T), \\ F_2(s, T) = F'_2(S, T), \end{cases}$$

Les égalités (1), (1 *bis*) et (3) donnent évidemment les égalités

$$(4)\qquad \begin{cases} p_1(s, T) = p'_1(S, T), \\ p_2(s, T) = p'_2(S, T), \end{cases}$$

qui expriment le théorème suivant :

Séparons chacune des deux couches qui peuvent, à la température T, *subsister en équilibre au contact l'une de l'autre; chacun de ces deux mélanges émet une vapeur mixte; ces deux vapeurs mixtes ont, à la température* T, *même tension et même composition.*

Ce théorème a été contrôlé par les expériences de M. D. Konowalow [1].

---

[1] D. Konowalow, *Ueber die Dampfspannungen der Flüssigkeitsgemischen* (*Wiedemann's Annalen*, t. XIV, p. 219; 1881).

Ce théorème va nous permettre de généraliser celui qui précède.

Les égalités (1) permettent d'écrire les inégalités (2) pour toutes les valeurs de x comprises entre o et $s(T)$. On déduira de ces inégalités, pour toute valeur de x comprise entre o et s,

$$(5)\qquad \begin{cases} p_1(x, T) < P_1(T), \\ p_2(x, T) < p_2(s, T). \end{cases}$$

Les égalités (1 *bis*) permettent d'écrire, pour toute valeur de x comprise entre $S(T)$ et $+\infty$, les inégalités

$$(2\ bis)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial p'_1(x, T)}{\partial x} < 0, \\ \dfrac{\partial p'_2(x, T)}{\partial x} > 0, \end{cases}$$

qui entraînent, pour toute valeur de x comprise entre $S(T)$ et $+\infty$,

$$(5\ bis)\qquad \begin{cases} p'_1(x, T) < p'_1(S, T), \\ p'_2(x, T) < P_2(T). \end{cases}$$

Les inégalités (5) et (5 *bis*), jointes aux égalités (4), montrent que l'on a, pour toute valeur de x comprise entre o et s, ou entre S et $+\infty$,

$$p_1(x, T) < P_1(T),$$
$$p_2(x, T) < P_2(T)$$

et, par conséquent,

$$p_1(x, T) + p_2(x, T) < P_1(T) + P_2(T),$$

ce qui étend notre premier théorème aux liquides qui ne se mélangent pas en toute proportion.

Imaginons que l'on maintienne constante la température T et que l'on fasse varier la concentration x du mélange liquide; les pressions partielles $p_1(x, T)$, $p_2(x, T)$, données par les égalités (1), varieront; désignons par

$$\Pi = p_1 + p_2$$

la pression totale; cette pression sera liée à la concentration x par la relation

$$(6)\qquad d\Pi = \left(\frac{\partial p_1}{\partial x} + \frac{\partial p_2}{\partial x}\right) dx.$$

Mais les égalités (1) donnent [Chap. IV, égalités (12)]

$$(7)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} = \dfrac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T \dfrac{\partial \log p_1}{\partial x}, \\ \dfrac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} = \dfrac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2} T \dfrac{\partial \log p_2}{\partial x} \end{cases}$$

ou bien

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = \frac{\alpha_1 \varpi_1 p_1}{4\Sigma RT} \frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x};$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial x} = \frac{\alpha_2 \varpi_2 p_2}{4\Sigma RT} \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}.$$

Ces égalités, jointes à l'égalité (6), donnent

$$d\Pi = \frac{1}{4\Sigma RT}\left[\alpha_1 \varpi_1 p_1 \frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} + \alpha_2 \varpi_2 p_2 \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}\right] dx$$

ou bien, en vertu de l'identité

$$\frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} + x \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} = 0,$$

$$(8)\qquad d\Pi = \frac{1}{4\Sigma RT} \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} (\alpha_2 \varpi_2 p_2 - \alpha_1 \varpi_1 p_1 x)\, dx.$$

La vapeur mixte occupe un volume V; elle renferme des masses m_1, m_2 de chacune des deux vapeurs; nous avons donc

$$(9)\qquad \begin{cases} p_1 V = \dfrac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T m_1, \\ p_2 V = \dfrac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2} T m_2. \end{cases}$$

Si nous nous souvenons en outre que $x = \frac{M_2}{M_1}$, nous voyons que l'égalité (8) peut s'écrire

$$(10)\qquad d\Pi = \frac{m_1}{V} \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} \left(\frac{m_2}{m_1} - \frac{M_2}{M_1}\right) dx.$$

La quantité $\frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}$ est, on le sait, toujours positive. Le signe de $\frac{\partial \Pi(x, T)}{\partial x}$ est donc identique au signe de

$$\frac{m_2}{m_1} - \frac{M_2}{M_1}.$$

Par conséquent :

1° *Si la concentration* $\frac{m_2}{m_1}$ *de la vapeur est supérieure à la concentration* $\frac{M_2}{M_1}$ *du liquide, la tension totale de la vapeur mixte croît lorsqu'on fait croître la concentration du liquide;*

2° *Si la concentration* $\frac{m_2}{m_1}$ *de la vapeur est inférieure à la concentration* $\frac{M_2}{M_1}$ *du liquide, la tension de la vapeur mixte décroît lorsqu'on fait croître la concentration du mélange liquide;*

3° *Si, pour une composition donnée du liquide, la tension de la vapeur mixte est maxima ou minima, la température étant donnée, la composition de la vapeur est identique à celle du liquide.*

Ces propositions sont dues à M. Konowalow; la première avait été brièvement indiquée par M. Gibbs d'une manière plus générale, ainsi que nous l'avons vu au Chap. I, § IV.

Si nous nous donnons la pression totale

$$\Pi = p_1 + p_2,$$

les équations (1) détermineront, en fonction de la concentration x du mélange liquide, le point d'ébullition sous la pression Π, $T(x, \Pi)$. En différentiant les équations (1), nous trouvons

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial x} + \frac{\partial F_1}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} &= \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial p_1}\frac{\partial p_1}{\partial x},\\ \frac{\partial F_2}{\partial x} + \frac{\partial F_2}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} &= \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2}\frac{\partial p_2}{\partial x}.\end{aligned}\right.$$

En outre, la pression Π étant supposée constante, on a

$$(12)\qquad \frac{\partial p_1}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial p_1}{\partial x} + \frac{\partial p_2}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial p_2}{\partial x} = 0.$$

Soit V le volume du système; nous aurons

$$m_1\frac{\partial \Phi}{\partial p_1} = m_2\frac{\partial \Phi}{\partial p_2} = V.$$

Multiplions la seconde égalité (12) par $\frac{m_2}{m_1}$ et ajoutons membre

à membre ces égalités en tenant compte de l'égalité (12). Nous trouvons

$$(13)\qquad \frac{\partial F_1}{\partial x} + \frac{m_2}{m_1}\frac{\partial F_2}{\partial x} = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + \frac{m_2}{m_1}\frac{\partial \Phi_2}{\partial T} - \frac{\partial F_1}{\partial T} - \frac{m_2}{m_1}\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial x}.$$

Imaginons qu'une petite quantité de liquide se vaporise, de manière à accroître la masse de la vapeur *sans en modifier la composition,* en sorte que

$$\frac{\delta m_2}{\delta m_1} = \frac{m_2}{m_1}.$$

Soit $l\,\delta m_1$ la quantité de chaleur absorbée dans cette transformation. Nous aurons

$$\begin{aligned} E l\,\delta m_1 &= T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1}{\partial T}\right)\delta m_1 + T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right)\delta m_2 \\ &= T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T} + \frac{m_2}{m_1}\frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} - \frac{m_2}{m_1}\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right)\delta m_1. \end{aligned}$$

Dès lors, en vertu de l'identité

$$\frac{\partial F_1}{\partial x} + x\frac{\partial F_2}{\partial x} = 0,$$

l'égalité (13) deviendra

$$\frac{E l}{T}\frac{\partial T(x, \Pi)}{\partial x} = \left(\frac{M_2}{M_1} - \frac{m_2}{m_1}\right)\frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}.$$

Les deux quantités l et $\frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}$ sont positives, en sorte que $\frac{\partial T(x, \Pi)}{\partial x}$ a le signe de $\left(\frac{M_2}{M_1} - \frac{m_2}{m_1}\right)$; dès lors, on peut énoncer les propositions suivantes :

1° *Si la concentration du liquide est supérieure à la concentration de la vapeur, le point d'ébullition s'élève lorsqu'on fait croître la température sans changer la pression;*

2° *Si la concentration du liquide est inférieure à la concentration de la vapeur, le point d'ébullition s'abaisse lorsque la concentration du liquide augmente sans que la pression varie;*

3° *Le point d'ébullition est maximum ou minimum, sous une pression donnée, lorsque la vapeur et le liquide ont même composition.*

Ce dernier théorème, nous l'avons vu, est dû à M. J.-W. Gibbs.

Imaginons que, laissant la pression totale Π constante, nous fassions varier la température T de $d\mathrm{T}$; les quantités x, p_1, p_2, liées par les relations (1) et la relation

$$p_1 + p_2 = \Pi$$

subiront des variations déterminées dx, dp_1, dp_2. On aura

$$(14)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial F_1}{\partial x}dx + \frac{\partial F_1}{\partial T}d\mathrm{T} = \frac{\partial \Phi_1}{\partial T}d\mathrm{T} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial p_1}dp_1,\\ &\frac{\partial F_2}{\partial x}dx + \frac{\partial F_2}{\partial T}d\mathrm{T} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial T}d\mathrm{T} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2}dp_2 \end{aligned}\right.$$

et

$$(15)\qquad dp_1 + dp_2 = 0.$$

Ajoutons membre à membre les deux égalités (14), après avoir multiplié les deux membres de la seconde par x; en tenant compte de l'identité

$$\frac{\partial F_1}{\partial x} + x\frac{\partial F_2}{\partial x} = 0,$$

nous trouvons

$$(16)\qquad \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} + x\frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} - x\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right)d\mathrm{T} = \frac{\partial \Phi_1}{\partial p_1}dp_1 + x\frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2}dp_2.$$

Imaginons qu'une petite quantité de vapeur se condense, de manière à accroître la masse du liquide *sans en modifier la composition;* nous aurons, dans une telle modification,

$$\frac{\delta M_2}{\delta M_1} = x.$$

Cette modification dégage une quantité de chaleur $L\,\delta M_1$, et nous avons

$$\begin{aligned} EL\,\delta M_1 &= T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1}{\partial T}\right)\delta M_1 + T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right)\delta M_2\\ &= T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T} + x\frac{\partial F_2}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} - x\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right)\delta M_1. \end{aligned}$$

L'égalité (16) devient alors

$$\frac{EL}{T}d\mathrm{T} = \frac{\partial \Phi_1}{\partial p_1}dp_1 + x\frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2}dp_2.$$

Nous avons vu d'ailleurs que l'on avait

$$m_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial p_1} = m_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial p_2} = V.$$

L'égalité précédente peut donc s'écrire, en vertu de l'égalité (15), ou bien

$$\frac{EL}{T} dT = \frac{V}{m_2}\left(\frac{m_2}{m_1} - \frac{M_2}{M_1}\right) dp_1 \tag{17}$$

ou bien

$$\frac{EL}{T} dT = -\frac{V}{m_2}\left(\frac{m_2}{m_1} - \frac{M_2}{M_1}\right) dp_2. \tag{17 bis}$$

La quantité L étant certainement positive, on voit que l'on peut énoncer les propositions suivantes :

1° *Si la concentration de la vapeur est supérieure à la concentration du liquide, en élevant la température du système sous pression constante, on fait croître la pression partielle de la vapeur* 1 *et décroître la pression partielle de la vapeur* 2.

2° *Si la concentration de la vapeur est inférieure à la concentration du liquide, en élevant la température du système sous pression constante, on fait décroître la pression partielle de la vapeur* 1 *et croître la pression partielle de la vapeur* 2.

§ II. — Une observation de Regnault.

A de l'éther, d'abord anhydre, ajoutons des quantités croissantes d'eau; le mélange, d'abord homogène, ne tarde pas à se séparer en deux couches dont chacune, à une température déterminée, a une composition déterminée, et, par conséquent, émet une vapeur mixte de tension de vapeur déterminée; de plus, les tensions de vapeur de ces deux couches sont égales entre elles. Aussi, tant que ces deux couches subsistent en présence l'une de l'autre, la tension de vapeur du mélange d'éther et d'eau demeure indépendante des masses relatives de l'éther et de l'eau qui le composent; elle ne dépend que de la température.

Toutes ces propriétés sont théoriquement nécessaires. Regnault y a joint une observation inattendue [1]. Si l'on prend un mélange

[1] REGNAULT, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 724.

à volumes égaux d'éther et d'eau, mélange qui est séparé en deux couches, et si l'on détermine la tension de la vapeur saturée émise par ce mélange, on trouve que *cette tension est, à toute température, égale à la tension de vapeur saturée de l'éther anhydre.*

Voici, en effet, les résultats des mesures de Regnault :

Températures.	Forces élastiques du mélange.	de l'éther pur.	de l'eau pure.
	mm	mm	mm
+15°,56 C.	362,95	361,4	13,16
20,40	440,32	440,0	17,83
26,73	562,79	563,6	26,09
33,08	710,02	711,6	25,58 (1)
27,99	589,38	590,0	28,08
24,21	510,08	510,0	25,30

« On voit ici, ajoute Regnault, que le mélange, bien loin de donner une vapeur qui ait pour tension la somme des forces élastiques individuelles des substances isolées, présente à peu près celle de l'éther seul. Il est certain néanmoins que la vapeur n'est pas formée par l'éther seul et que la vapeur d'eau s'y trouve mêlée. »

Réservons l'indice 1 à l'éther et l'indice 2 à l'eau. A la température T, les deux couches qui peuvent subsister en présence l'une de l'autre ont pour concentrations respectives $s(T)$ et $S(T)$, $s(T)$ se rapportant à la couche la plus riche en éther, et, par conséquent, étant inférieur à $S(T)$.

Prenons une masse fixe $\mathfrak{M}_1$ d'éther anhydre et ajoutons-y une masse $\mathfrak{M}_2$ d'eau, graduellement croissante. A une température donnée T, étudions comment la tension Π de la vapeur varie avec le rapport $X = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1}$.

Lorsque X part de zéro, Π part de la tension $P_1(T)$ de l'éther pur; la ligne représentative (*fig.* 19) part du point P_1.

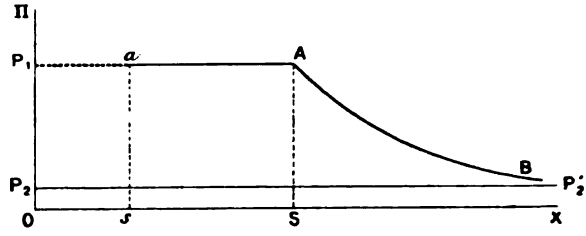
Lorsque X varie de $s(T)$ à $S(T)$, Π garde une valeur invariable, qui, d'après l'observation de Regnault, est égale à la tension de vapeur saturée de l'éther pur; la ligne représentative est une droite, aA, parallèle à OX, et dont le prolongement passe au point P_1.

Lorsque X croît de $S(T)$ à $+\infty$, Π diminue de $P_1(T)$ à $P_2(T)$,

(1) Cette valeur de la tension de la vapeur d'eau est évidemment erronée.

tension de vapeur saturée de l'eau pure; la ligne représentative décrit un arc AB, asymptote à la ligne $P_2P'_2$, d'ordonnée $P_2(T)$.

Fig. 19.



Quelle est la marche de la ligne représentative lorsque X varie de o à $s(T)$?

Il est naturel de supposer que cette ligne est le prolongement P_1a de la droite aA; que, par conséquent, *lorsqu'on ajoute à de l'éther une quantité d'eau assez petite pour que le mélange ne se sépare pas en deux couches, la tension de la vapeur mixte émise par le mélange demeure, à toute température, égale à la tension de vapeur saturée de l'éther pur.*

Cette hypothèse a été expérimentalement vérifiée par M. L. Marchis [1], en déterminant les points d'ébullition des mélanges d'éther et d'eau sous la pression atmosphérique. Voici les résultats obtenus par M. L. Marchis; la pression extérieure était de $768^{mm},57$.

	Volume d'eau ajouté à 100cc d'éther anhydre (température extérieure 14°,5).	Point d'ébullition.
Le mélange est homogène.	0cc (éther anhydre).....	+35° C.
	1	35
	1,5	35
	2	35
	2,5	35
Le mélange est séparé en deux couches.	3,5	Le point d'ébullition varie entre 34°,9 et 35°.
	4	
	5	
	10	
	100	
	200	

[1] L. Marchis, *Sur les mélanges d'éther et d'eau* (*Comptes rendus*, t. CXVI. p. 388; 1893).

Si l'on maintient l'ébullition d'un mélange séparé en deux couches, la température d'ébullition demeure constante jusqu'à ce que la couche supérieure, la plus riche en éther, soit réduite à une pellicule très mince; au moment où celle-ci se déchire, la température s'élève brusquement.

L'observation curieuse faite par Regnault au sujet des mélanges d'éther et d'eau n'est pas entièrement isolée; l'éther amylvalérianique forme, avec l'eau, un mélange qui se sépare en deux couches. Le point d'ébullition du mélange ainsi séparé en deux couches est, d'après les expériences d'Isidore Pierre et Puchot [1], égal à 100°, point d'ébullition du plus volatil des deux liquides mélangés, qui est l'eau. Il est extrêmement vraisemblable qu'en ajoutant à de l'eau assez peu d'éther amylvalérianique pour que la séparation en deux couches ne se produise pas, on obtiendra un mélange dont la vapeur mixte aura, à toute température, une tension égale à la tension de vapeur saturée de l'eau pure.

Il n'est pas douteux que l'étude de la vaporisation des mélanges susceptibles de se séparer en deux couches fournirait d'autres exemples de la loi remarquable signalée par Regnault.

Cette loi, nous l'allons voir, nous renseigne d'une manière très complète sur les propriétés des mélanges liquides qui y sont soumis.

Si nous considérons, en effet, un mélange liquide homogène qui, à une température déterminée, émet une vapeur mixte dont la tension ne dépend pas de la composition du mélange, nous pourrons lui appliquer l'égalité (10), qui devra donner constamment

$$d\Pi = 0.$$

Pour cela, il sera nécessaire et suffisant que l'on ait constamment

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1}.$$

Ainsi, *si un mélange liquide homogène fournit une vapeur*

---

[1] Isidore Pierre et Puchot, *Observations sur la distillation simultanée de plusieurs liquides non miscibles ou sans action dissolvante sensible l'un sur l'autre* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 145; 1872).

mixte soumise à la loi de Regnault, la vapeur a constamment la même composition que le liquide.

Nous avons supposé, pour démontrer ce théorème, que les liquides avaient un volume spécifique négligeable et que la vapeur mixte était assimilable à un mélange de gaz parfaits; mais on pourrait également l'établir sans invoquer ces restrictions; il suffirait de faire usage de l'égalité (23) du Chapitre I. Cette égalité montre que si la tension totale Π, qui assure l'équilibre d'un mélange formé de deux couches, est, à une température donnée, indépendante de la concentration S de l'une des couches, c'est que les deux couches qui peuvent subsister en équilibre en présence l'une de l'autre ont la même concentration.

Prenons une masse $\mathfrak{M}_1$ du corps 1; ajoutons-y une masse $\mathfrak{M}_2$ du corps 2 jusqu'au moment où, $\mathfrak{M}_2$ atteignant la valeur $\mathfrak{M}_1 s(T)$, le mélange commence à se séparer en deux couches. Supposons que la dissolution du corps 2 dans le corps 1 obéisse à la loi de Regnault jusqu'à ce moment.

A partir du moment où le mélange se sépare en deux couches, la tension de la vapeur et sa composition demeurent invariables. Or, au moment où la séparation a eu lieu, la vapeur avait la composition du mélange homogène, qui devenait, à ce moment-là, précisément égale à la composition de la moins concentrée des deux couches. La vapeur émise par le mélange liquide séparé en deux couches a donc constamment la composition de la moins concentrée des deux couches.

Ainsi, *prenons une dissolution du fluide* 2 *dans le fluide* 1, *et supposons que la tension de la vapeur mixte émise par cette dissolution demeure égale à la tension de vapeur saturée du liquide* 1 *jusqu'au moment où le mélange liquide se sépare en deux couches. Le mélange liquide séparé en deux couches émettra constamment une vapeur dont la tension sera la tension de vapeur saturée du liquide* 1, *et dont la composition sera identique à celle de la couche la plus riche en liquide* 1.

Par exemple, un mélange d'éther et d'eau séparé en deux couches donnera une vapeur dont la composition sera constamment identique à la composition de la couche la plus riche en éther. Si

l'on soumet un pareil mélange à la distillation, ce sera cette couche seule qui passera tout d'abord à la distillation, et la masse de la couche la plus riche en eau ne commencera à décroître que lorsque la première couche aura disparu en entier.

Nous allons voir que la loi de Regnault nous permet de déterminer, pour un mélange liquide qui lui est soumis, l'expression des quantités $\frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x}$, $\frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}$.

Les égalités (9) nous donnent, en effet,

$$\frac{\alpha_1 \varpi_1 p_1}{\alpha_2 \varpi_2 p_2} = \frac{m_1}{m_2}.$$

D'ailleurs, si le mélange suit la loi de Regnault,

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{1}{x},$$

en sorte que l'on a, dans ce cas,

$$\frac{\alpha_1 \varpi_1 p_1}{\alpha_2 \varpi_2 p_2} = \frac{1}{x}$$

ou

$$\log \frac{\alpha_1 \varpi_1}{\alpha_2 \varpi_2} + \log p_1 - \log p_2 + \log x = 0,$$

égalité qui permet d'écrire

$$(18) \qquad \frac{\partial \log p_1}{\partial x} - \frac{\partial \log p_2}{\partial x} + \frac{1}{x} = 0.$$

Les égalités

$$(7) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} = \dfrac{4 \Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T \dfrac{\partial \log p_1}{\partial x}, \\ \dfrac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} = \dfrac{4 \Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2} T \dfrac{\partial \log p_2}{\partial x}, \end{cases}$$

comparées à l'égalité (18), donnent

$$\alpha_1 \varpi_1 \frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} - \alpha_2 \varpi_2 \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} + \frac{4 \Sigma R T}{x} = 0.$$

A cette égalité, joignons l'identité

$$\frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} + x \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} = 0,$$

et nous trouverons que, *pour un mélange liquide qui suit la loi*

de Regnault, on a les égalités

$$(19)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} = -\dfrac{4\Sigma RT}{\alpha_1\varpi_1 x + \alpha_2\varpi_2}, \\ \dfrac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} = \dfrac{4\Sigma RT}{(\alpha_1\varpi_1 x + \alpha_2\varpi_2)x}. \end{cases}$$

La première de ces égalités (19) s'intègre immédiatement, si l'on observe que, pour $x = 0$, $F_1(x, T)$ se réduit à $\Psi'_1(T)$; elle donne

$$(20)\qquad F_1(x, T) = \Psi'_1(T) + \frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1} T \log(\alpha_1\varpi_1 x + \alpha_2\varpi_2).$$

Nous ferons usage des égalités (19) dans la suite de ce Chapitre; dès maintenant, elles suggèrent quelques remarques.

Pour les valeurs infiniment petites de la concentration x, elles se réduisent aux égalités

$$(21)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F_1(x, T)}{\partial x} = -\dfrac{4\Sigma RT}{\alpha_2\varpi_2}, \\ \dfrac{\partial F_2(x, T)}{\partial x} = \dfrac{4\Sigma RT}{\alpha_2\varpi_2 x}. \end{cases}$$

Ces égalités sont aussi celles que nous trouverions si le fluide 2 était un gaz, soluble dans le liquide 1, et si la solution, très peu saturée, suivait la loi de Henry [*voir* Chap. IV, égalités (1)]. Elles caractérisent les corps 2 qui, dissous dans le corps 1, fournissent une dissolution appartenant à la série normale [1]. On peut donc énoncer le théorème suivant :

Si un mélange liquide suit la loi de Regnault, et s'il est très peu concentré, il constitue une dissolution appartenant à la série normale.

Il faut d'ailleurs remarquer que les équations (19), exprimant la loi de Regnault, peuvent bien représenter une approximation suffisante pour les mélanges dont la concentration est inférieure à une certaine limite; mais elles ne peuvent fournir l'expression analytique exacte des quantités $\frac{\partial F_1}{\partial x}$ et $\frac{\partial F_2}{\partial x}$.

---

[1] *Dissolutions et Melanges;* 2e Mémoire : *Les propriétés physiques des dissolutions* (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille,* t. III, p. D.18).

Cela est évident s'il s'agit de liquides miscibles en toute proportion.

Les équations (19), en effet, exigent que la vapeur mixte émise par la solution de concentration x ait une tension constamment égale à la tension $P_1(T)$ de la vapeur saturée du liquide; si ces formules étaient exactes quel que soit x, on voit que, pour $x = +\infty$, la tension de vapeur du mélange serait encore égale à $P_1(T)$; or, dans ce cas, elle doit se réduire à la tension de vapeur saturée $P_2(T)$ du liquide 2; les deux tensions $P_1(T)$, $P_2(T)$ seraient donc égales entre elles, ce qui n'a pas lieu en général.

Il semble, tout d'abord, que le même raisonnement ne soit pas applicable aux mélanges liquides qui se séparent en deux couches; on pourrait penser que les formules (19) représentent les expressions analytiques de $\frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x}$ et de $\frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}$ pour les valeurs de x comprises entre o et $s(T)$, et qu'au contraire $\frac{\partial F'_1(x, T)}{\partial x}$, $\frac{\partial F'_2(x, T)}{\partial x}$ sont représentés par des expressions analytiques différentes pour les valeurs de x comprises entre $S(T)$ et $+\infty$.

Mais une semblable hypothèse est inadmissible si l'on accepte ce que nous avons supposé, au Chapitre II, au sujet des mélanges liquides susceptibles de se partager en deux couches. Nous avons admis que $\frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x}$ et $\frac{\partial F'_1(x, T)}{\partial x}$ constituaient deux branches d'une même fonction $\frac{\partial \psi_1(x, T)}{\partial x}$, analytique pour toute valeur de x de o à $+\infty$; que $\frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}$ et $\frac{\partial F'_2(x, T)}{\partial x}$ constituaient deux branches d'une même fonction $\frac{\partial \psi_2(x, T)}{\partial x}$, analytique pour toute valeur de x de o à $+\infty$.

Si l'on observe qu'une fonction de x, analytique pour les valeurs de x comprises entre o et $s(T)$, ne peut se prolonger analytiquement de deux manières distinctes pour les valeurs de x qui surpassent $s(T)$, on voit que l'on ne peut admettre que les égalités (19) représentent les expressions analytiques de $\frac{\partial F_1}{\partial x}$, $\frac{\partial F_2}{\partial x}$, pour les valeurs de x comprises entre o et $s(T)$, sans admettre en même temps qu'elles représentent les expressions analytiques de $\frac{\partial F'_1}{\partial x}$, $\frac{\partial F'_2}{\partial x}$ pour les valeurs de x comprises entre $S(T)$ et $+\infty$.

Dès lors, on voit facilement qu'elles exigeraient que la tension de vapeur du mélange demeurât égale à $P_1(T)$ même pour $x = +\infty$, ce qui est impossible, puisqu'elle doit alors égaler $P_2(T)$.

Les formules (19) ne peuvent donc jamais être que des formules approchées, et l'on peut en dire autant des formules (21) avec lesquelles elles se confondent pour des valeurs infiniment petites de x. Il en résulte, en particulier, que *la loi de Regnault ne peut jamais être qu'une loi approchée.*

§ III. — Phénomènes thermiques qui accompagnent le mélange des liquides volatils.

Prenons deux liquides 1 et 2, que nous supposerons tout d'abord miscibles en toute proportion. Formons-en, à la température T, un mélange de concentration x. Si nous ajoutons à ce mélange une masse δM_1 du liquide 1, une quantité de chaleur $L_1 \delta M_1$ sera dégagée; si nous ajoutons une masse δM_2 du liquide 2, une quantité de chaleur $L_2 \delta M_2$ sera dégagée. Proposons-nous de calculer les quantités L_1 et L_2.

Nous aurons évidemment

$$EL_1 = \left[T \frac{\partial F_1(x, T)}{\partial T} - F_1(x, T)\right] - \left[T \frac{d\Psi'_1(T)}{dT} - \Psi'_1(T)\right],$$

$$EL_2 = \left[T \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial T} - F_2(x, T)\right] - \left[T \frac{d\Psi'_2(T)}{dT} - \Psi'_2(T)\right].$$

Les identités

$$F_1(0, T) = \Psi'_1(T),$$
$$F_2(+\infty, T) = \Psi'_2(T)$$

permettent d'écrire les égalités précédentes sous la forme

$$EL_1 = \int_0^x \left[T \frac{\partial^2 F_1(x, T)}{\partial x\, \partial T} - \frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x}\right] dx,$$

$$EL_2 = -\int_x^{+\infty} \left[T \frac{\partial^2 F_2(x, T)}{\partial x\, \partial T} - \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}\right] dx,$$

ou bien, en vertu des égalités (7), sous la forme

$$EL_1 = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \int_0^x \frac{\partial^2 \log p_1(x, T)}{\partial x\, \partial T} dx,$$

$$EL_2 = -\frac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2} T^2 \int_x^{+\infty} \frac{\partial^2 \log p_2(x, T)}{\partial x\, \partial T} dx.$$

Les identités

$$p_1(0, T) = P_1(T),$$
$$p_2(+\infty, T) = P_2(T)$$

donnent enfin

$$(22)\quad \begin{cases} EL_1 = \dfrac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \dfrac{\partial}{\partial T} \log \dfrac{p_1(x, T)}{P_1(T)}, \\ EL_2 = \dfrac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2} T^2 \dfrac{\partial}{\partial T} \log \dfrac{p_2(x, T)}{P_2(T)}. \end{cases}$$

Telles sont les formules qui déterminent les deux chaleurs de dilution du mélange liquide, lorsqu'on sait comment varient les tensions partielles des deux fluides dans la vapeur mixte qui surmonte le mélange.

Les considérations précédentes ne s'appliquent plus sans modification lorsqu'il s'agit d'un mélange susceptible de se séparer en deux couches.

Soient $s(T)$ et $S(T)$ les concentrations des deux couches qui se font équilibre à la température T. Soient $L_1(x, T)$, $L_2(x, T)$ les chaleurs de dilution d'un mélange dont la concentration x est comprise entre o et $s(T)$. Soient $L'_1(x, T)$, $L'_2(x, T)$ les chaleurs de dilution d'un mélange dont la concentration x est comprise entre $S(T)$ et $+\infty$.

Nous aurons encore

$$EL_1 = \left[T \frac{\partial F_1(x, T)}{\partial T} - F_1(x, T)\right] - \left[T \frac{d\Psi'_1(T)}{dT} - \Psi'_1(T)\right],$$
$$EL_2 = \left[T \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial T} - F_2(x, T)\right] - \left[T \frac{d\Psi'_2(T)}{dT} - \Psi'_2(T)\right].$$

L'identité

$$F_1(0, T) = \Psi'_1(T)$$

permet encore d'écrire

$$EL_1 = \int_0^x \left[T \frac{\partial^2 F_1(x, T)}{\partial x\, \partial T} - \frac{\partial F_1(x, T)}{\partial x}\right] dx$$

ou encore

$$(23)\quad EL_1 = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_1(x, T)}{P_1(T)}.$$

Mais l'expression de EL_2 ne s'obtiendra plus aussi simplement.

L'égalité

$$F_2(s, T) = F'_2(S, T)$$

donnera

$$\frac{\partial F_2(s, T)}{\partial T} + \frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s}\frac{ds(T)}{dT} = \frac{\partial F'_2(S, T)}{\partial T} + \frac{\partial F'_2(S, T)}{\partial S}\frac{dS(T)}{dT}.$$

Ces égalités, jointes à l'identité

$$F'_2(+\infty, T) = \Psi'_2(T),$$

permettent d'écrire

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} EL_2 = &-\int_x^{s(T)}\left[T\frac{\partial^2 F_2(x, T)}{\partial x\,\partial T} - \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}\right]dx \\ &-\int_{S(T)}^{+\infty}\left[T\frac{\partial^2 F'_2(x, T)}{\partial x\,\partial T} - \frac{\partial F'_2(x, T)}{\partial x}\right]dx \\ &-T\left[\frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s}\frac{ds(T)}{dT} - \frac{\partial F'_2(S, T)}{\partial S}\frac{dS(T)}{dT}\right]. \end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (7), nous pourrons écrire

$$\int_x^{s(T)}\left[T\frac{\partial^2 F_2(x, T)}{\partial x\,\partial T} - \frac{\partial F_2(x, T)}{\partial x}\right]dx$$
$$= \frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2}T^2\int_x^{s(T)}\frac{\partial^2 \log p_2(x, T)}{\partial x\,\partial T}dx$$
$$= -\frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2}T^2\frac{\partial}{\partial T}\log\frac{p_2(x, T)}{p_2[s(T), T]} - \frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2}T^2\frac{\partial \log p_2(s, T)}{\partial s}\frac{ds(T)}{dT},$$

$$\int_{S(T)}^{+\infty}\left[T\frac{\partial^2 F'_2(x, T)}{\partial x\,\partial T} - \frac{\partial F'_2(x, T)}{\partial x}\right]dx$$
$$= \frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2}T^2\int_{S(T)}^{+\infty}\frac{\partial^2 \log p_2(x, T)}{\partial x}dx$$
$$= -\frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2}T^2\frac{d}{dT}\log\frac{p_2[S(T), T]}{P_2(T)} + \frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2}T^2\frac{\partial \log p_2(S, T)}{\partial S}\frac{dS(T)}{dT},$$

$$\frac{\partial F_2(s, T)}{\partial s}\frac{ds(T)}{dT} - \frac{\partial F'_2(S, T)}{\partial S}\frac{dS(T)}{dT}$$
$$= \frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2}T\left[\frac{\partial \log p_2(s, T)}{\partial s}\frac{ds(T)}{dT} - \frac{\partial \log p_2(S, T)}{\partial S}\frac{dS(T)}{dT}\right].$$

Ces égalités permettent de transformer l'égalité (24) en

$$EL_2 = \frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2}T^2\frac{\partial}{\partial T}\left\{\log\frac{p_2(x, T)}{p_2[s(T), T]} - \log\frac{p_2[S(T), T]}{P_2(T)}\right\}.$$

Remarquons maintenant qu'en vertu de la seconde égalité (4) on a, quel que soit T,

$$p_2[s(T), T] = p_2[S(T), T],$$

et nous verrons sans peine que l'égalité précédente peut s'écrire

$$(23\ bis) \qquad EL_2 = \frac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_2(x, T)}{P_2(T)}.$$

Les deux chaleurs de dilution L_1 et L_2 d'un mélange dont la concentration est comprise entre o et $s(T)$ sont données pour les équations (23) et (23 *bis*), qui ont même forme que les équations (22). On démontrerait de même que les deux chaleurs de dilution L'_1, L'_2 d'un mélange dont la concentration est comprise entre $S(T)$ et $+\infty$ sont données par des égalités de même forme.

Prenons une masse M_1 du fluide 1 et une masse $M_2 = xM_1$ du fluide 2; supposons que ces deux masses, en se mélangeant à la température T, puissent donner un fluide homogène. Le mélange de ces deux masses dégage une quantité de chaleur

$$Q(x, T)(M_1 + M_2);$$

proposons-nous de déterminer $Q(x, T)$.

Nous aurons évidemment

$$\begin{aligned} &E(M_1 + M_2)Q(x, T) \\ &= M_1\left[T\frac{\partial F_1(x, T)}{\partial T} - F_1(x, T) - T\frac{d\Psi'_1(T)}{dT} + \Psi'_1(T)\right] \\ &\quad + M_2\left[T\frac{\partial F_2(x, T)}{\partial T} - F_2(x, T) - T\frac{d\Psi'_2(T)}{dT} + \Psi'_2(T)\right] \end{aligned}$$

ou bien

$$\begin{aligned} &E(1 + x)Q(x, T) \\ &= \left[T\frac{\partial F_1(x, T)}{\partial T} - F_1(x, T) - T\frac{d\Psi'_1(T)}{dT} + \Psi'_2(T)\right] \\ &\quad + x\left[T\frac{\partial F_2(x, T)}{\partial T} - F_2(x, T) - T\frac{d\Psi'_2(T)}{dT} + \Psi'_2(T)\right]. \end{aligned}$$

Que les deux fluides 1 et 2 soient miscibles en toute proportion, ou, au contraire, que le mélange puisse se séparer en deux couches de composition donnée à chaque température, nous avons vu que

l'on avait toujours

$$T\frac{\partial F_1(x,T)}{\partial T} - F_1(x,T) - T\frac{d\Psi'_1(T)}{dT} + \Psi'_1(T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1}T^2\frac{\partial}{\partial T}\log\frac{p_1(x,T)}{P_1(T)},$$

$$T\frac{\partial F_2(x,T)}{\partial T} - F_2(x,T) - T\frac{d\Psi'_2(T)}{dT} + \Psi'_2(T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2}T^2\frac{\partial}{\partial T}\log\frac{p_2(x,T)}{P_2(T)}.$$

Nous aurons donc

$$(25)\quad \left\{\begin{aligned} &E(1+x)Q(x,T)\\ &\quad = 4\Sigma RT^2\left[\frac{1}{\alpha_1\varpi_1}\frac{\partial}{\partial T}\log\frac{p_1(x,T)}{P_1(T)} + \frac{x}{\alpha_2\varpi_2}\frac{\partial}{\partial T}\log\frac{p_2(x,T)}{P_2(T)}\right].\end{aligned}\right.$$

Abordons, enfin, un dernier problème.

Un mélange des fluides 1 et 2 est, à la température T, séparé en deux couches, l'une de concentration $s(T)$, l'autre de concentration $S(T)$. Si l'on mélange au système soit une masse $\delta\mathfrak{M}_1$ du fluide 1, soit une masse $\delta\mathfrak{M}_2$ du fluide 2, les deux couches conservent l'une la concentration $s(T)$, l'autre la concentration $S(T)$, mais la masse de chacune d'elles varie. Dans le premier cas, une quantité de chaleur $\mathcal{L}_1(T)\,\delta\mathfrak{M}_1$, dans le second cas, une quantité de chaleur $\mathcal{L}_2(T)\delta\mathfrak{M}_2$, sont dégagées. Calculons $\mathcal{L}_1(T)$, $\mathcal{L}_2(T)$.

Supposons que les deux couches en présence gardent l'une la concentration $s(T)$, l'autre la concentration $S(T)$, mais que, par addition soit du liquide 1, soit du liquide 2, la masse μ de la première augmente de $\delta\mu$ et de la masse μ' de la seconde de $\delta\mu'$. Le système dégagera une quantité de chaleur

$$(26)\qquad dQ = Q(s,T)\,\delta\mu + Q(S,T)\,\delta\mu'.$$

La masse μ se compose d'une masse M_1 du fluide 1 et d'une masse M_2 du fluide 2; la masse μ' se compose d'une masse M'_1 du fluide 1 et d'une masse M'_2 du fluide 2; on a

$$\mu_1 = M_1 + M_2 = M_1(1+s),$$
$$\mu' = M'_1 + M'_2 = M'_1(1+S),$$

et, par conséquent,

$$(27)\qquad \left\{\begin{aligned}\delta\mu &= (1+s)\,\delta M_1,\\ \delta\mu' &= (1+S)\,\delta M'_1.\end{aligned}\right.$$

Soient $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$ les masses totales des fluides 1 et 2 que le sys-

tème renferme; nous avons

$$M_1 + M'_1 = \mathfrak{M}_1,$$
$$M_2 + M'_2 = \mathfrak{M}_2$$

ou bien

$$M_1 + M'_1 = \mathfrak{M}_1,$$
$$sM_1 + SM'_1 = \mathfrak{M}_2,$$

ce qui permet d'écrire

$$\delta M_1 + \delta M'_1 = \delta\mathfrak{M}_1,$$
$$s\delta M_1 + S\delta M'_1 = \delta\mathfrak{M}_2$$

ou bien

$$(28)\quad \begin{cases} (S-s)\delta M_1 = S\delta\mathfrak{M}_1 - \delta\mathfrak{M}_2, \\ (S-s)\delta M'_1 = \delta\mathfrak{M}_2 - s\delta\mathfrak{M}_1. \end{cases}$$

Les égalités (26), (27) et (28) donnent

$$(29)\quad \begin{cases} (S-s)\,dQ = (1+s)Q(s, T)(S\delta\mathfrak{M}_1 - \delta\mathfrak{M}_2) \\ \qquad\qquad + (1+S)Q(S, T)(\delta\mathfrak{M}_2 - s\delta\mathfrak{M}_1). \end{cases}$$

Si, dans cette égalité, nous faisons $\delta\mathfrak{M}_2 = 0$, nous aurons

$$dQ = \mathcal{L}_1(T)\delta\mathfrak{M}_1;$$

si, au contraire, nous faisons $\delta\mathfrak{M}_1 = 0$, nous aurons

$$dQ = \mathcal{L}_2(T)\delta\mathfrak{M}_2;$$

nous aurons donc

$$(30)\quad \begin{cases} (S-s)\mathcal{L}_1(T) = S(1+s)Q(s, T) - s(1+S)Q(S, T), \\ (S-s)\mathcal{L}_2(T) = (1+S)Q(S, T) - (1+s)Q(s, T). \end{cases}$$

Mais l'égalité (25) nous donne

$$\begin{aligned} &E(1+s)Q(s, T) \\ &= 4\Sigma RT^2 \left\{ \frac{1}{\alpha_1\varpi_1}\frac{d}{dT}\log\frac{p_1[s(T), T]}{P_1(T)} + \frac{s(T)}{\alpha_2\varpi_2}\frac{d}{dT}\log\frac{p_2[s(T), T]}{P_2(T)} \right\} \\ &\quad - 4\Sigma RT^2 \left[\frac{1}{\alpha_1\varpi_1}\frac{\partial\log p_1(s, T)}{\partial s} + \frac{s(T)}{\alpha_2\varpi_2}\frac{\partial\log p_2(s, T)}{\partial s} \right] \frac{ds(T)}{dT}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &E(1+S)Q(S, T) \\ &= 4\Sigma RT^2 \left\{ \frac{1}{\alpha_1\varpi_1}\frac{d}{dT}\log\frac{p_1[S(T), T]}{P_1(T)} + \frac{S(T)}{\alpha_2\varpi_2}\frac{d}{dT}\log\frac{p_2[S(T), T]}{dT} \right\} \\ &\quad - 4\Sigma RT^2 \left[\frac{1}{\alpha_1\varpi_1}\frac{\partial\log p_1(S, T)}{\partial S} + \frac{S(T)}{\alpha_2\varpi_2}\frac{\partial\log p_2(S, T)}{\partial S} \right] \frac{dS(T)}{dT}. \end{aligned}$$

Si l'on tient compte de ces égalités et des égalités [Chap. IV, égalités (14)],

$$\frac{1}{\alpha_1\varpi_1}\frac{\partial \log p_1(s,T)}{\partial s}+\frac{s}{\alpha_2\varpi_2}\frac{\partial \log p_2(s,T)}{\partial s}=0,$$
$$\frac{1}{\alpha_1\varpi_1}\frac{\partial \log p_1(S,T)}{\partial S}+\frac{S}{\alpha_2\varpi_2}\frac{\partial \log p_2(S,T)}{\partial S}=0,$$

ainsi que des égalités

$$p_1[s(T),T]=p_1[S(T),T],$$
$$p_2[s(T),T]=p_2[S(T),T],$$

qui sont vérifiées quel que soit T, on trouve

$$(31)\quad \left\{\begin{aligned} \mathcal{L}_1(T)&=\frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1 E}T^2\frac{d}{dT}\log\frac{p_1[s(T),T]}{P_1(T)}\\ &=\frac{4\Sigma R}{\alpha_1\varpi_1 E}T^2\frac{d}{dT}\log\frac{p_1[S(T),T]}{P_1(T)},\\ \mathcal{L}_2(T)&=\frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2 E}T^2\frac{d}{dT}\log\frac{p_2[s(T),T]}{P_2(T)}\\ &=\frac{4\Sigma R}{\alpha_2\varpi_2 E}T^2\frac{d}{dT}\log\frac{p_2[S(T),T]}{P_2(T)}.\end{aligned}\right.$$

Les diverses formules établies dans ce paragraphe rappellent les formules données par G. Kirchhoff au sujet de la chaleur de dissolution des sels et de la chaleur de dilution des solutions salines. La comparaison de ces problèmes à ceux que nous venons de traiter donne lieu à une remarque : dans le cas où le mélange étudié se composait d'un corps volatil et d'un corps fixe, nous avons pu donner, pour représenter les divers phénomènes thermiques engendrés par la formation du mélange, deux catégories de formules. Les unes supposaient seulement les volumes spécifiques du dissolvant, du sel et de la dissolution négligeables devant le volume spécifique de la vapeur du dissolvant; pour les expliciter entièrement, il serait nécessaire de connaître les lois de compressibilité et de dilatation de cette vapeur. Les autres, complètement explicites, supposent la vapeur du dissolvant assimilable à un gaz parfait.

Ici, au contraire, nous ne trouvons qu'une seule catégorie de formules, correspondant à un seul degré d'approximation, celui

où l'on suppose les vapeurs assimilables à des gaz parfaits ; c'est, en effet, seulement dans ces conditions que nous pouvons soumettre la vapeur mixte à notre analyse, en vertu de la définition, donnée par M. Gibbs, d'un mélange de gaz parfaits.

§ IV. — Quelques applications des formules précédentes.

Nous allons appliquer à quelques cas particuliers intéressants les formules établies au paragraphe précédent.

Supposons que le fluide 2 soit un gaz soluble dans le liquide 1 ; la quantité $L_1(x, T)$ donnée par la première égalité (22), représentera la chaleur de dilution de la dissolution de ce gaz.

Si le gaz suit, en se dissolvant, la loi de Henry, on a [Chap. IV, égalité (21)]

$$p_1(x, T) = P_1(T) e^{-\frac{\alpha_1 \varpi_1}{\alpha_2 \varpi_2} x}$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_1(x, T)}{P_1(T)} = 0,$$

en sorte que la première égalité (22) entraîne la conséquence suivante :

Lorsqu'une solution gazeuse suit la loi de Henry, la dilution de cette dissolution ne met en jeu aucune quantité de chaleur.

Nous avions annoncé ce théorème au § III du Chapitre précédent.

Étudions maintenant un mélange liquide qui suive la loi de Regnault, tant que la concentration x est inférieure à la concentration $s(T)$ au delà de laquelle le mélange cesse d'être homogène. Telle est la dissolution de l'eau (liquide 2) dans l'éther (liquide 1).

L'hypothèse dont nous partons est celle-ci :

Pour toute valeur de x inférieure ou égale à $s(T)$, on a

$$p_1(x, T) + p_2(x, T) = P_1(T).$$

Nous avons vu que, dans ce cas, on avait, en vertu du théorème

de Gibbs et de Konowalow,

$$\frac{\alpha_1 \varpi_1 p_1(x, T)}{\alpha_2 \varpi_2 p_2(x, T)} = \frac{1}{x}.$$

Ces deux égalités nous donnent

$$(32) \qquad \begin{cases} p_1(x, T) = \dfrac{\alpha_2 \varpi_2}{(\alpha_2 \varpi_2 + \alpha_1 \varpi_1 x)} P_1(T), \\ p_2(x, T) = \dfrac{\alpha_1 \varpi_1 x}{(\alpha_2 \varpi_2 + \alpha_1 \varpi_1 x)} P_1(T). \end{cases}$$

Reportons dans l'égalité (23) la valeur de $p_1(x, T)$ donnée par la première égalité (32); nous trouvons

$$(33) \qquad L_2 = 0.$$

L'addition d'une petite quantité d'éther à une dissolution homogène d'eau dans l'éther ne met en jeu aucune quantité de chaleur.

Reportons dans l'égalité (23 *bis*) la valeur de $p_2(x, T)$ donnée par la seconde égalité (32); nous trouvons

$$(33\ bis) \qquad L_2 = \frac{4 \Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2 E} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{P_1(T)}{P_2(T)}.$$

Lorsqu'à une dissolution homogène d'eau dans l'éther on ajoute une quantité d'eau assez petite pour que l'homogénéité ne soit pas troublée, il se dégage une quantité de chaleur indépendante de la dilution initiale du mélange; au moyen des tables de tensions de vapeur de l'éther pur et de l'eau pure, on peut calculer cette quantité de chaleur.

Mélangeons une masse M_1 d'éther et une masse $M_2 = xM_1$ d'eau, x étant inférieur à $s(T)$; il se dégage une quantité de chaleur $(M_1 + M_2)Q(x, T)$, que l'on peut déterminer soit au moyen de l'égalité (33 *bis*), soit, plus simplement, au moyen de l'égalité (25), en y remplaçant $p_1(x, T)$, $p_2(x, T)$ par leurs valeurs déduites des égalités (32); on trouve ainsi

$$(34) \qquad Q(x, T) = \frac{4 \Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2 E} T^2 \frac{x}{1 + x} \frac{d}{dT} \log \frac{P_1(T)}{P_2(T)}.$$

En vertu des égalités (31), les égalités (32) deviennent

$$\mathcal{L}_1(T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{\alpha_2 \varpi_2}{\alpha_2 \varpi_2 + \alpha_1 \varpi_1 s(T)},$$

$$\mathcal{L}_2(T) = \frac{4\Sigma R}{\alpha_1 \varpi_1 E} T^2 \frac{d}{dT} \log \left[\frac{\alpha_1 \varpi_1 s(T)}{\alpha_2 \varpi_2 + \alpha_1 \varpi_1 s(T)} \frac{P_1(T)}{P_2(T)} \right]$$

ou bien

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{L}_1(T) &= -\frac{4\Sigma R}{E} T^2 \frac{1}{\alpha_2 \varpi_2 + \alpha_1 \varpi_1 s(T)} \frac{d s(T)}{dT}, \\ \mathcal{L}_2(T) &= \frac{4\Sigma R}{E} T^2 \frac{1}{s(T)[\alpha_2 \varpi_2 + \alpha_1 \varpi_1 s(T)]} \frac{d s(T)}{dT} \\ &\quad + \frac{4\Sigma R}{\alpha_2 \varpi_2 E} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{P_1(T)}{P_2(T)}. \end{aligned} \right.$$

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'éther à un mélange d'éther et d'eau séparé en deux couches, il se dégage une certaine quantité de chaleur; pour calculer cette quantité de chaleur, il suffit de savoir comment la concentration de la couche la plus riche en éther varie avec la température.

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'eau à un mélange d'éther et d'eau séparé en deux couches, il se dégage une certaine quantité de chaleur; pour calculer cette quantité de chaleur, il suffit de savoir comment varient avec la température :

1° *La concentration de la couche la plus riche en éther;*
2° *La tension de vapeur saturée de l'éther;*
3° *La tension de vapeur saturée de l'eau.*

Nous avions déjà donné la plupart des formules indiquées dans ce Chapitre [1].

---

[1] P. Duhem, *Sur les vapeurs émises par un mélange de substances volatiles* (*Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. IV, p. 9; 1887). — *Quelques remarques sur les mélanges de substances volatiles* (*Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. VI, p. 153; 1889).

CHAPITRE VI.

QUELQUES PROBLÈMES DE DISSOCIATION.

§ I. — Énoncé des problèmes qui seront étudiés dans ce Chapitre; généralités sur ces problèmes.

Imaginons un corps solide 3 formé par l'union des deux corps 1 et 2. Les corps 1 et 2 peuvent se présenter soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide.

Si le corps solide 3 se trouve seulement en présence des deux corps 1 et 2 à l'état gazeux, le système est soumis à des lois que nous avons étudiées en détail dans un autre travail [1].

Ces lois cessent d'être applicables aussitôt que le système renferme un mélange liquide formé des corps 1 et 2 et contenant aussi, en général, une certaine masse du corps 3 en dissolution.

Deux cas doivent alors être distingués selon que le corps 3 est en entier à l'état de dissolution, ou, au contraire, qu'un excès du corps 3 subsiste à l'état solide; l'examen de ces deux cas constitue deux problèmes que nous allons mettre en équations et discuter.

Supposons d'abord que le système ne renferme pas d'excès du corps 3 à l'état solide. Le mélange gazeux renferme une masse m_1 du corps 1 et une masse m_2 du corps 2. Le mélange liquide renferme des masses M_1, M_2, M_3 des corps 1, 2 et 3. Π est la pression extérieure et T la température absolue du système.

Soient $f_1(m_1, m_2, \Pi, T)$, $f_2(m_1, m_2, \Pi, T)$ les fonctions potentielles des corps 1 et 2 dans le mélange gazeux. Soient $F_1(M_1, M_2, M_3, \Pi, T)$, $F_2(M_1, M_2, M_3, \Pi, T)$, $F_3(M_1, M_2, M_3, \Pi, T)$ les fonctions potentielles des corps 1, 2 et 3 dans le mélange liquide. Le potentiel thermodynamique du mélange sous la pression constante Π, à la température T, a pour valeur

$$\Phi = m_1 f_1 + m_2 f_2 + M_1 F_1 + M_2 F_2 + M_3 F_3. \tag{1}$$

---

[1] P. DUHEM, *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits* (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, t. II, n° 8, p. 152; 1892).

On peut imposer au système diverses modifications virtuelles :

1° On peut imaginer qu'une partie du corps 3, dissous, se décompose et que les corps 1 et 2 produits passent à l'état gazeux.

Supposons qu'une molécule du corps 3 soit composée de n_1 molécules du corps 1 et de n_2 molécules du corps 2; soient ϖ_1, ϖ_2 les poids moléculaires de ces deux derniers corps; dans la modification considérée, les masses m_1, m_2, M_3 subiront des accroissements δm_1, δm_2, δM_3, liés par les relations

$$\frac{\delta m_1}{n_1\varpi_1} = \frac{\delta m_2}{n_2\varpi_2} = -\frac{\delta M_3}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}.$$

Le potentiel thermodynamique éprouve une variation

$$\delta\Phi = -\frac{1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}[n_1\varpi_1 f_1 + n_2\varpi_2 f_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)F_3]\,\delta M_3.$$

En égalant cette variation à zéro, nous obtenons la première condition d'équilibre

$$(2) \qquad n_1\varpi_1 f_1 + n_2\varpi_2 f_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)F_3 = 0.$$

2° On peut imaginer qu'une partie du corps 3 se décompose, et que les composants demeurent en dissolution; cette modification virtuelle fournit la nouvelle condition

$$(3) \qquad n_1\varpi_1 F_1 + n_2\varpi_2 F_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)F_3 = 0.$$

3° On peut imaginer que chacun des corps 1 et 2, contenus dans la dissolution, se vaporise; on est ainsi conduit aux deux conditions d'équilibre

$$(4) \qquad \begin{cases} f_1 = F_1, \\ f_2 = F_2. \end{cases}$$

Les conditions (2) et (4) entraînant la condition (3), on peut effacer cette dernière.

Soit $\mathfrak{M}_1$, la masse totale du corps 1, libre ou combiné, et $\mathfrak{M}_2$, la masse totale du corps 2, libre ou combiné, que renferme le système. On aura

$$m_1 + M_1 + \frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3 = \mathfrak{M}_1,$$

$$m_2 + M_2 + \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3 = \mathfrak{M}_2.$$

Lors donc qu'on se donnera les masses $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$, la pression Π et la température T, la composition du système en équilibre sera définie par les équations

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} f_1 &= F_1, \\ f_2 &= F_2, \\ n_1\varpi_1 f_1 + n_2\varpi_2 f_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)F_3 &= 0, \\ m_1 + M_1 + \frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} M_3 &= \mathfrak{M}_1, \\ m_2 + M_2 + \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} M_3 &= \mathfrak{M}_2, \end{aligned}\right.$$

qui détermineront les cinq inconnues

$$m_1,\quad m_2,\quad M_1,\quad M_2,\quad M_3.$$

Supposons maintenant que le système renferme un excès du corps 3 à l'état solide, et soit μ_3 la masse de ce solide; soit $\Psi'_3(\Pi, T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du solide 3 sous la pression constante Π, à la température T. Sous cette pression et à cette température, le potentiel thermodynamique du système aura pour valeur

$$(6)\qquad \Phi = m_1 f_1 + m_2 f_2 + M_1 F_1 + M_2 F_2 + M_3 F_3 + \mu_3 \Psi'_3.$$

Nous pourrons encore imposer au système les modifications virtuelles qui ont fourni les conditions d'équilibre (2), (3) et (4); mais nous pourrons aussi lui en imposer de nouvelles :

1° Nous pourrons supposer qu'une partie du solide 3 se décompose et que ses composants passent à l'état gazeux; nous obtiendrons ainsi la condition d'équilibre

$$(7)\qquad n_1\varpi_1 f_1 + n_2\varpi_2 f_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Psi'_3 = 0.$$

2° Nous pourrons supposer qu'une partie du solide 3 se décompose et que ses composants entrent en dissolution; nous obtiendrons la condition d'équilibre

$$(8)\qquad n_1\varpi_1 F_1 + n_2\varpi_2 F_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Psi'_3 = 0.$$

3° Nous pourrons supposer qu'une partie du corps 3 se dissolve, ce qui nous donnera la condition d'équilibre

$$(9)\qquad F_3 = \Psi'_3.$$

Les conditions (7), (4) et (9) entraînent les conditions (2), (3) et (8) que l'on peut effacer.

Lors donc qu'on se donnera les masses $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$, la pression Π et la température T, la composition du système en équilibre sera définie par les équations

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} f_1 &= F_1,\\ f_2 &= F_2,\\ \Psi'_3 &= F_3,\\ n_1\varpi_1 f_1 + n_2\varpi_2 f_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Psi'_3 &= 0,\\ m_1 + M_1 + \frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}(M_3 + \mu_3) &= 0,\\ m_2 + M_2 + \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}(M_3 + \mu_3) &= 0, \end{aligned}\right.$$

qui déterminent les six inconnues

$$m_1,\quad m_2,\quad M_1,\quad M_2,\quad M_3,\quad \mu_3.$$

Ce second problème conduit immédiatement à une remarque importante; l'équation

$$n_1\varpi_1 f_1 + n_2\varpi_2 f_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Psi'_3 = 0$$

est la condition d'équilibre que l'on aurait obtenue si le solide 3 eût été en présence seulement des gaz 1 et 2, le système ne renfermant pas de liquide. Ainsi, *si l'on supprimait le mélange liquide que le système renferme, le mélange gazeux qu'il contient demeurerait en équilibre en présence du composé solide.* Cette proposition ne serait plus applicable à un système qui ne renferme pas de composé solide.

Ce que nous venons de dire est général.

Supposons maintenant le mélange gazeux assimilable à un mélange de gaz parfaits. Soient p_1, p_2 les pressions partielles des corps 1 et 2 dans ce mélange; nous aurons

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned} f_1 &= \Phi_1(p_1, T),\\ f_2 &= \Phi_2(p_2, T). \end{aligned}\right.$$

$\Phi_1(p_1, T)$ étant le potentiel thermodynamique du gaz 1 sous la pression constante p_1, à la température T, et $\Phi_2(p_2, T)$ le poten-

tiel thermodynamique du gaz 2, sous la pression constante p_2, à la température T.

Si nous posons

$$(12)\qquad \sigma_1 = \frac{4\Sigma}{\alpha_1 \varpi_1}, \qquad \sigma_2 = \frac{4\Sigma}{\alpha_2 \varpi_2},$$

nous aurons, en désignant par V le volume du système,

$$(13)\qquad \begin{cases} p_1 V = R\sigma_1 T m_1, \\ p_2 V = R\sigma_2 T m_2. \end{cases}$$

Considérons un système de volume V, porté à la température T, et renfermant des masses totales $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$ des corps 1 et 2. Si le système ne renferme pas d'excès du corps 3 à l'état solide, les cinq inconnues

$$p_1,\quad p_2,\quad M_1,\quad M_2,\quad M_3$$

seront déterminées par les équations

$$(14)\qquad \begin{cases} F_1(M_1, M_2, M_3, T) = \Phi_1(p_1, T), \\ F_2(M_1, M_2, M_3, T) = \Phi_2(p_2, T), \\ (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) F_3(M_1, M_2, M_3, T) = n_1\varpi_1 \Phi_1(p, T) + n_2\varpi_2 \Phi_2(p_2, T), \\ \dfrac{RT}{V}\dfrac{p_1}{\sigma_1} + M_1 + \dfrac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} M_3 = \mathfrak{M}_1, \\ \dfrac{RT}{V}\dfrac{p_2}{\sigma_2} + M_2 + \dfrac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} M_3 = \mathfrak{M}_2, \end{cases}$$

qui résultent des équations (5), (11) et (13).

Si le système renferme un excès du solide 3, les six inconnues

$$p_1,\quad p_2,\quad M_1,\quad M_2,\quad M_3,\quad \mu_3$$

seront déterminées par les équations

$$(15)\qquad \begin{cases} (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) \Psi'_3(T) = n_1\varpi_1 \Phi_1(p_1, T) + n_2\varpi_2 \Phi_2(p_2, T), \\ F_1(M_1, M_2, M_3, T) = \Phi_1(p_1, T), \\ F_2(M_1, M_2, M_3, T) = \Phi_2(p_2, T), \\ F_3(M_1, M_2, M_3, T) = \Psi'_3(T), \\ \dfrac{RT}{V}\dfrac{p_1}{\sigma_1} + M_1 + \dfrac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}(M_3 + \mu_3) = \mathfrak{M}_1, \\ \dfrac{RT}{V}\dfrac{p_2}{\sigma_2} + M_2 + \dfrac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}(M_3 + \mu_3) = \mathfrak{M}_2, \end{cases}$$

qui résultent des équations (10), (11) et (13).

La première de ces équations n'est autre que celle qui fait connaître les pressions partielles p_1 et p_2 lorsque le mélange gazeux est en contact seulement avec le composé solide. Nous avons vu ailleurs qu'elle entraînait, entre autres conclusions, cette loi, énoncée tout d'abord par M. Naumann :

Le produit $p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1} p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}$ est une fonction de la température seule.

Cette conséquence de la théorie précédente a été expérimentalement vérifiée par M. Isambert.

Le cyanhydrate d'ammoniaque est un corps solide qui se dissocie en gaz ammoniac et vapeur d'acide cyanhydrique. Si l'on introduit dans le système un excès d'acide cyanhydrique, celui-ci ne tarde pas à se condenser en partie à l'état liquide et à dissoudre de l'ammoniaque et du cyanhydrate d'ammoniaque.

Prenons d'abord un système renfermant seulement du cyanhydrate d'ammoniaque solide et un mélange gazeux d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque. Soient p_1, p_2 les pressions partielles des deux gaz. Comme on a, dans ce cas,

$$n_1\varpi_1\sigma_1 = n_2\varpi_2\sigma_2,$$

le produit p_1p_2 sera une fonction de la température seule. Il est aisé de voir quelle est la signification de cette fonction. Si nous supposons que le cyanhydrate d'ammoniaque se dissocie, à la température T, dans une enceinte préalablement vide, le mélange gazeux atteindra une tension $P_3(T)$. D'ailleurs on aura, dans ce cas,

$$p_1 = \frac{P_3(T)}{2}, \qquad p_2 = \frac{P_3(T)}{2}.$$

La fonction de la température à laquelle est constamment égal le produit p_1p_2 est donc $\frac{P_3^2(T)}{4}$:

$$p_1p_2 = \frac{P_3^2(T)}{4}. \tag{16}$$

Les expériences d'Isambert montrent que cette loi est vérifiée toutes les fois que le mélange gazeux se trouve seulement en présence de cyanhydrate d'ammoniaque solide.

D'après la théorie précédente, elle doit encore être vérifiée si le système renferme un mélange liquide, *pourvu qu'il renferme également un excès de cyanhydrate d'ammoniaque solide.* Pour vérifier cette proposition, Isambert [1] a aspiré une partie du mélange gazeux et l'a analysé. Il a trouvé

$$p_1 = 29^{mm},5,$$
$$p_2 = 384^{mm},5,$$

l'indice 1 se rapportant à l'ammoniaque et l'indice 2 à l'acide cyanhydrique. D'autre part, l'expérience directe donne à la même température

$$P_3(T) = 235^{mm}.$$

Si l'on forme le quotient $\frac{P_3^2(T)}{4p_2}$, on doit, d'après l'égalité (16), obtenir p_1, c'est-à-dire $29^{mm},5$; on trouve 35^{mm}. Cette concordance peut être regardée comme suffisante dans des recherches soumises à d'aussi graves causes d'erreur.

§ II. — L'observation de MM. Moitessier et Engel.

L'étude de la dissociation présente des faits analogues à ceux qui ont été observés par Regnault dans l'étude de la vaporisation des mélanges d'éther et d'eau. Le premier fait de ce genre a été signalé par MM. Moitessier et Engel [1] au cours de leurs travaux sur la dissociation de l'hydrate de chloral.

A 60°, l'hydrate de chloral se dissocie en eau et chloral anhydre; il émet des vapeurs qui sont un mélange de ces deux corps. Lorsque l'hydrate de chloral liquide est exempt de tout mélange et qu'il se vaporise dans une enceinte préalablement vide, ces vapeurs ont une tension de 146^{mm}. A la même température, le chloral anhydre a une tension de vapeur de 212^{mm}.

---

[1] ISAMBERT, *Sur le cyanhydrate d'ammoniaque* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII, p. 332; 1883).

[2] MOITESSIER et ENGEL, *Sur les lois de la dissociation* (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 861; 1879).

Cela posé, voici en quoi consiste l'observation de MM. Moitessier et Engel, telle qu'ils la rapportent eux-mêmes :

« Nous avons introduit, disent-ils, de la vapeur de chloral anhydre à une tension supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate. Pour cela, nous avons opéré à la température de 60°, comme il a été dit plus haut. Dans notre expérience, la tension du chloral anhydre était de 200^{mm}. Dans ces conditions, l'hydrate de chloral ne se décompose plus ni ne se volatilise. *Le niveau du mercure ne change pas, quelle que soit la quantité d'hydrate introduite.* »

MM. Moitessier et Engel ont indiqué quelques autres expériences de vérification qu'ils ont interprétées comme la précédente, en admettant que, dans la vapeur de chloral anhydre à une tension suffisante, l'hydrate de chloral ne pouvait ni se vaporiser ni se dissocier. Il est extrêmement vraisemblable que cette explication n'est point exacte et que la véritable interprétation des faits observés par MM. Moitessier et Engel doit être demandée à des considérations analogues à celles que nous allons développer au sujet d'autres faits.

M. Isambert, en effet, a retrouvé des faits du même genre dans l'étude de la dissociation du cyanhydrate d'ammoniaque [1].

Le cyanhydrate d'ammoniaque, placé dans une enceinte vide, émet des vapeurs que l'on est conduit à envisager comme un mélange d'acide cyanhydrique et de gaz ammoniac. En présence d'un excès de gaz ammoniac, la tension de ces vapeurs varie conformément aux lois qui ont été découvertes par M. Naumann et par M. Hortsmann, et dont les idées introduites en Thermodynamique par M. Gibbs fournissent si aisément la démonstration.

Lorsqu'on met du cyanhydrate d'ammoniaque en présence d'un excès d'acide cyanhydrique gazeux, la dissociation du sel peut faire prendre à la tension de ce dernier gaz une valeur assez grande pour que ce gaz se condense en partie. Le liquide ainsi formé peut naturellement dissoudre du gaz ammoniac et du cyanhydrate

---

[1] ISAMBERT, *Sur le bisulfhydrate et le cyanhydrate d'ammoniaque* (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 958; 1882). — *Sur le cyanhydrate d'ammoniaque* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII, p. 332; 1883).

d'ammoniaque. Les choses étant dans cet état, on observe que la pression totale exercée par le mélange d'acide cyanhydrique et de gaz ammoniac est indépendante de la quantité plus ou moins grande d'acide cyanhydrique et de cyanhydrate formés, pourvu qu'il y ait assez de matière pour saturer l'espace; de plus, cette pression totale est, dans tous les cas, exactement égale à la tension de vapeur saturée de l'acide cyanhydrique pur.

Voici, par exemple, quelques nombres cités par M. Isambert :

	Tensions		
Températures.	de AzH^4CAz seul.	de $HCAz$ seul.	du mélange $AzH^4CAz + HCAz$.
	mm	mm	mm
7,4	176,7	365,7	365,7
9,2	196,0	394,7	394,7
9,4	204,9	408,5	410,0
10,2	214	426,6	428,2
11,4	235,5	443,2	443,2
15,7	300,5	525,5	526,1

MM. Moitessier et Engel avaient interprété les faits qu'ils avaient observés dans l'étude de l'hydrate de chloral, en admettant que l'hydrate de chloral devenait incapable de se vaporiser ou de se dissocier en présence d'un excès de chloral anhydre. M. Isambert s'est demandé si les résultats qu'il avait obtenus étaient susceptibles d'une semblable interprétation. Fallait-il admettre que le cyanhydrate d'ammoniaque devenait incapable de se vaporiser ou de se dissocier en présence d'un excès d'acide cyanhydrique, et que les vapeurs dont il avait mesuré la tension étaient exclusivement des vapeurs d'acide cyanhydrique? Par l'action de l'acide chlorhydrique sur ces vapeurs d'une part, par leur analyse d'autre part, M. Isambert a montré que ces vapeurs étaient formées par un mélange d'acide cyanhydrique et de gaz ammoniac. Le phénomène en question est donc entièrement semblable au phénomène que présente la vaporisation d'un mélange d'éther et d'eau. On peut lui appliquer des considérations théoriques analogues.

Nous supposerons tout d'abord que le système ne renferme pas assez de cyanhydrate d'ammoniaque pour que ce dernier se précipite à l'état solide. Isambert ne nous a fourni aucun renseignement expérimental relatif à ce cas, mais on peut présumer que,

dans ce cas encore, la tension de la vapeur mixte demeure égale à la tension de l'acide cyanhydrique pur. C'est une hypothèse qu'il serait intéressant de vérifier par l'expérience, de même que M. Marchis a vérifié l'hypothèse analogue relative aux mélanges d'éther et d'eau.

Tant que le système ne renferme pas de cyanhydrate d'ammoniaque solide, les conditions d'équilibre sont représentées par les équations (14).

Nous allons chercher comment varient les pressions partielles p_1, p_2 du gaz ammoniac et de l'acide cyanhydrique lorsqu'on passe d'un système défini par certaines valeurs de $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$ à un autre système défini par des valeurs $\mathfrak{M}_1 + d\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2 + d\mathfrak{M}_2$ des mêmes quantités.

Lorsque les quantités $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$ augmentent respectivement de $d\mathfrak{M}_1$, $d\mathfrak{M}_2$, la température demeurant constante, les quantités M_1, M_2, M_3, p_1, p_2 augmentent respectivement de dM_1, dM_2, dM_3, dp_1, dp_2.

Soit $v_1(p_1, T)$ le volume spécifique du gaz ammoniac, sous la pression p_1, à la température T; soit $v_2(p_2, T)$ le volume spécifique du gaz acide cyanhydrique sous la pression p_2 à la température T. Les trois premières égalités (14) donnent

$$(17)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial F_1}{\partial M_1} dM_1 + \dfrac{\partial F_1}{\partial M_2} dM_2 + \dfrac{\partial F_1}{\partial M_3} dM_3 = v_1(p_1, T)\, dp_1, \\ \dfrac{\partial F_2}{\partial M_1} dM_1 + \dfrac{\partial F_2}{\partial M_2} dM_2 + \dfrac{\partial F_2}{\partial M_3} dM_3 = v_2(p_2, T)\, dp_2, \end{cases}$$

$$(18)\qquad \begin{cases} (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\left(\dfrac{\partial F_3}{\partial M_1} dM_1 + \dfrac{\partial F_3}{\partial M_2} dM_2 + \dfrac{\partial F_3}{\partial M_3} dM_3\right) \\ \quad = n_1\varpi_1 v_1(p_1, T)\, dp_1 + n_2\varpi_2 v_2(p_2, T)\, dp_2. \end{cases}$$

Nous avons [1er Mémoire, Chap. III, égalité (8)],

$$M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_1} + M_3 \frac{\partial F_3}{\partial M_1} = 0,$$

$$M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_2} + M_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_2} + M_3 \frac{\partial F_3}{\partial M_2} = 0,$$

$$M_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_3} + M_2 \frac{\partial F_3}{\partial M_2} + M_3 \frac{\partial F_3}{\partial M_3} = 0.$$

De ces égalités, on déduit

$$(19)\quad \left\{\begin{aligned} &M_1\left(\frac{\partial F_1}{\partial M_1}dM_1+\frac{\partial F_1}{\partial M_2}dM_2+\frac{\partial F_1}{\partial M_3}dM_3\right)\\ &+M_2\left(\frac{\partial F_2}{\partial M_1}dM_1+\frac{\partial F_2}{\partial M_2}dM_2+\frac{\partial F_2}{\partial M_3}dM_3\right)\\ &+M_3\left(\frac{\partial F_3}{\partial M_1}dM_1+\frac{\partial F_3}{\partial M_2}dM_2+\frac{\partial F_3}{\partial M_3}dM_3\right)=0.\end{aligned}\right.$$

Multiplions les deux membres de la première égalité (17) par $(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)M_1$; les deux membres de la seconde par $(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)M_2$; les deux membres de l'égalité (18) par M_3, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en tenant compte de l'égalité (19). Nous trouvons

$$(20)\quad \left\{\begin{aligned} &[(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)M_1+n_1\varpi_1M_3]\,v_1(p_1,T)\,dp_1\\ &+[(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)M_2+n_2\varpi_2M_3]\,v_2(p_2,T)\,dp_2=0.\end{aligned}\right.$$

Cette égalité peut se mettre sous une autre forme; soit V le volume du mélange gazeux. Nous aurons

$$v_1(p_1,T)=\frac{V}{m_1},\qquad v_2(p_2,T)=\frac{V}{m_2},$$

en sorte que l'égalité (20) peut s'écrire

$$(21)\quad \frac{dp_1}{dp_2}=-\frac{m_1}{m_2}:\frac{M_1+\dfrac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1+n_2\varpi_2}M_3}{M_2+\dfrac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1+n_2\varpi_2}M_3}.$$

Cette égalité est générale.

Admettons maintenant que lorsque $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$ augmentent respectivement de $d\mathfrak{M}_1$, $d\mathfrak{M}_2$, la pression totale $\Pi=p_1+p_2$ de la vapeur mixte demeure invariable; nous aurons

$$dp_1+dp_2=0$$

ou bien

$$\frac{dp_1}{dp_2}=-1,$$

ou bien encore, en vertu de l'égalité (21),

$$(22)\qquad \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 + \dfrac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} M_3}{M_2 + \dfrac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} M_3}.$$

La quantité $\left(M_1 + \frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} M_3\right)$ est le poids d'ammoniaque, tant libre que combinée, que renferme le mélange liquide; la quantité $\left(M_2 + \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2} M_3\right)$ est le poids d'acide cyanhydrique, tant libre que combiné, que renferme le mélange liquide. Dès lors, l'égalité (22) permet d'énoncer la loi suivante :

Si la tension de la vapeur mixte qui surmonte un mélange liquide d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque demeure indépendante de la composition du mélange, le rapport du poids d'ammoniaque au poids d'acide cyanhydrique dans la vapeur mixte est égal au rapport qui existe entre le poids d'ammoniaque, tant libre que combinée, que renferme le mélange liquide, et le poids d'acide cyanhydrique, tant libre que combiné, que renferme le même mélange.

On retrouve ainsi la même propriété que pour les mélanges de liquides exempts de réactions chimiques qui satisfont à la loi de Regnault.

Nous avons supposé jusqu'ici que le poids du cyanhydrate d'ammoniaque présent dans le système était assez faible pour pouvoir se dissoudre en entier dans l'acide cyanhydrique liquide. Si nous augmentons la quantité de sel que renferme le système, il arrivera un moment où l'acide cyanhydrique liquide sera saturé et où le cyanhydrate d'ammoniaque se séparera à l'état solide.

A partir de ce moment, l'état d'équilibre du système sera déterminé par les équations (15). A une température donnée, la dissolution aura une composition invariable; les pressions p_1, p_2 auront des valeurs invariables si la température ne change pas; ces valeurs seront, comme nous l'avons vu, soumises à la loi découverte par M. Naumann. M. Isambert a vérifié qu'il en était bien ainsi pour le cyanhydrate d'ammoniaque.

Isambert a observé des faits du même genre sur le sulfhydrate

de diéthylamine (¹). Ici une particularité se présente, sur laquelle il est nécessaire d'appeler l'attention :

« J'ai préparé, dit Isambert, le sulfhydrate de diéthylamine par la combinaison directe, dans des tubes barométriques, de l'acide et de la base; la combinaison donne immédiatement, même en présence d'un excès de diéthylamine, le sulfhydrate blanc cristallisé. La tension maximum de vapeur de ce composé est de 150^{mm} vers 10° et va en croissant à la manière ordinaire avec la température. Dans les mêmes conditions, la diéthylamine possède seulement une tension de 120^{mm} et le sulfhydrate solide, en présence d'un excès de diéthylamine, donne la même tension de 120^{mm}. Cette égalité a persisté invariablement à toute température entre 6° et 22°, quelles que fussent les quantités relatives de sulfhydrate solide et de base liquide. La loi est donc la même que pour le cyanhydrate d'ammoniaque et l'acide cyanhydrique. »

Or, entre les pressions p_1, p_2, on a la relation

$$p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1} p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2} = \varphi(T),$$

$\sigma(T)$ étant une fonction de la température seule; on en déduit sans peine qu'à une température déterminée, la tension totale de la vapeur mixte

$$\Pi = p_1 + p_2$$

est minimum au moment où l'on a l'égalité

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1\varpi_1\sigma_1}{n_2\varpi_2\sigma_2},$$

c'est-à-dire lorsque le solide se dissocie dans une enceinte vide au début de l'expérience.

Donc, dans quelques conditions que l'on place le sulfhydrate de diéthylamine solide, la tension du mélange gazeux qu'il émet ne

(¹) Isambert, *Sur les tensions de vapeur des sulfhydrates d'éthylamine et de diéthylamine* (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 708; 1883).

peut demeurer inférieure à la tension qu'il possède dans le cas particulier où le solide se dissocie dans une enceinte préalablement vide. Cette conclusion de la loi de M. Naumann étant en contradiction avec les résultats expérimentaux obtenus par Isambert, il faut en conclure que les expériences presentent quelque complication restée inaperçue. Nous nous contenterons de signaler l'existence de cette complication sans chercher à en déterminer la nature.

§ III. — Étude thermique des phénomènes précédents.

Laissons de côté, pour un instant, l'étude de la loi découverte par MM. Moitessier et Engel et étendue par Isambert, et revenons aux phénomènes généraux de dissociation qui nous occupent, pour en faire l'étude thermique.

Prenons un mélange liquide renfermant des masses M_1, M_2, M_3 des corps 1, 2, 3. *Supposons, pour le moment, qu'il ne soit pas saturé du corps* 3. Cherchons comment varieront les masses M_1, M_2, M_3 si l'on ajoute au mélange soit une masse $d\mathfrak{M}_1$ du corps 1, soit une masse $d\mathfrak{M}_2$ du corps 2, soit une masse $d\mathfrak{M}_3$ du corps 3.

La solution de ce problème se déduit de la considération de l'égalité

$$(3) \qquad n_1\varpi_1 F_1 + n_2\varpi_2 F_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2) F_3 = 0,$$

qui doit être à chaque instant vérifiée pour que l'équilibre intérieur du liquide soit assuré. Cette égalité, différentiée, donne

$$(23) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\left[n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_1} + n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_1} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_1}\right] dM_1 \\ &+ \left[n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_2} + n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_2} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_2}\right] dM_2 \\ &+ \left[n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_3} + n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_3} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_3}\right] dM_3 = 0. \end{aligned} \right.$$

1° *On ajoute au liquide une masse $d\mathfrak{M}_1$ du corps* 1. On a alors

$$(24) \qquad \frac{dM_1 - d\mathfrak{M}_1}{n_1\varpi_1} = \frac{dM_2}{n_2\varpi_2} = -\frac{dM_3}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}.$$

Si l'on pose, pour abréger,

$$(25)\quad \left\{\begin{aligned}\Delta = {} & n_1\varpi_1 \left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_1} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_1} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_1}\right] \\ & + n_2\varpi_2 \left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_2} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_2} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_2}\right] \\ & - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_3} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_3} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_3}\right].\end{aligned}\right.$$

les égalités (23) et (24) donneront

$$(26)\quad \left\{\begin{aligned} dM_1 &= d\mathfrak{M}_1 - \frac{n_1\varpi_1}{\Delta}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_1} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_1} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_1}\right]d\mathfrak{M}_1, \\ dM_2 &= \quad - \frac{n_2\varpi_2}{\Delta}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_1} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_1} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_1}\right]d\mathfrak{M}_1, \\ dM_3 &= \frac{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}{\Delta}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_1} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_1} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_1}\right]d\mathfrak{M}_1.\end{aligned}\right.$$

2° *On ajoute au liquide une masse* $d\mathfrak{M}_2$ *du corps* 2; on a alors

$$(27)\qquad \frac{dM_1}{n_1\varpi_1} = \frac{dM_2 - d\mathfrak{M}_2}{n_2\varpi_2} = -\frac{dM_3}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}.$$

Les égalités (23) et (27) donnent

$$(28)\quad \left\{\begin{aligned} dM_1 &= \quad - \frac{n_1\varpi_1}{\Delta}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_2} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_2} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_2}\right]d\mathfrak{M}_2, \\ dM_2 &= d\mathfrak{M}_2 - \frac{n_2\varpi_2}{\Delta}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_2} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_2} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_2}\right]d\mathfrak{M}_2, \\ dM_3 &= \frac{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}{\Delta}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_2} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_2} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_2}\right]d\mathfrak{M}_2.\end{aligned}\right.$$

3° *On ajoute au liquide une masse* $d\mathfrak{M}_3$ *du corps* 3; on a alors

$$(29)\qquad \frac{dM_1}{n_1\varpi_1} = \frac{dM_2}{n_2\varpi_2} = \frac{d\mathfrak{M}_3 - dM_3}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}.$$

Les égalités (23) et (29) donnent

$$(30)\quad \left\{\begin{aligned} dM_1 &= \quad - \frac{n_1\varpi_1}{\Delta}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_3} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_3} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_3}\right]d\mathfrak{M} \\ dM_2 &= \quad - \frac{n_2\varpi_2}{\Delta}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_3} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_3} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_3}\right]d\mathfrak{M} \\ dM_3 &= d\mathfrak{M}_3 + \frac{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}{\Delta}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_3} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_3} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_3}\right]d\mathfrak{M}\end{aligned}\right.$$

Lorsque nous ajoutons au mélange liquide une masse $d\mathfrak{M}_1$ du corps 1 à l'état liquide, une quantité de chaleur $L_1\,d\mathfrak{M}_1$ est dégagée. Proposons-nous de calculer L_1.

Soit $\Psi'_1(T)$ le potentiel thermodynamique de l'unité de masse du liquide 1 pris, à la température T, à l'état de pureté. Nous aurons

$$(31)\quad \left\{\begin{aligned} EL_1\,d\mathfrak{M}_1 = &\left(\Psi'_1 - T\frac{d\Psi'_1}{dT}\right)d\mathfrak{M}_1 - \left(F_1 - T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)dM_1 \\ &- \left(F_2 - T\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)dM_2 - \left(F_3 - T\frac{\partial F_3}{\partial T}\right)dM_3, \end{aligned}\right.$$

dM_1, dM_2, dM_3 étant donnés par les égalités (26).

En vertu de ces égalités (26), l'égalité (31) devient

$$(32)\quad \left\{\begin{aligned} EL_1 = &\left(\Psi'_1 - T\frac{d\Psi'_1}{dT}\right) - \left(F_1 - T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right) \\ &+ \frac{1}{\Delta}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_1} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_1} + (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_1}\right] \\ &\times\left[n_1\varpi_1\left(F_1 - T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right) + n_2\varpi_2\left(F_2 - T\frac{\partial F_2}{\partial T}\right) - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\left(F_3 - T\frac{\partial F_3}{\partial T}\right)\right]. \end{aligned}\right.$$

D'autre part l'égalité (3), différentiée, donne

$$(33)\quad \left\{\begin{aligned} &n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial T} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial T} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial T} \\ &+ \left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_1} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_1} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_1}\right]\frac{dM_1}{dT} \\ &+ \left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_2} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_2} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_2}\right]\frac{dM_2}{dT} \\ &+ \left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_3} + n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_3} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_3}\right]\frac{dM_3}{dT} = 0, \end{aligned}\right.$$

en désignant par $\frac{dM_1}{dT}dT$, $\frac{dM_2}{dT}dT$, $\frac{dM_3}{dT}dT$, les variations que subissent les quantités M_1, M_2, M_3, lorsqu'on élève la température de dT sans faire varier la composition élémentaire de la dissolution. Si l'on observe que l'on a évidemment

$$(34)\qquad \frac{1}{n_1\varpi_1}\frac{dM_1}{dT} = \frac{1}{n_2\varpi_2}\frac{dM_2}{dT} = -\frac{1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}\frac{dM_3}{dT},$$

et si l'on tient compte de l'égalité (25), l'égalité (33) devient

$$(35)\quad n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial T}+n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial T}-(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial T}=\frac{\Delta}{n_1\varpi_1+n_2\varpi_2}\frac{dM_3}{dT}.$$

En vertu de cette égalité (35) et de l'égalité (3), l'égalité (32) se réduit à

$$\begin{aligned}EL_1=&\left(\Psi'_1-T\frac{d\Psi'_1}{dT}\right)-\left(F_1-T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)\\&-\frac{T}{n_1\varpi_1+n_2\varpi_2}\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_1}+n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_1}-(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_1}\right]\frac{dM_3}{dT}.\end{aligned}$$

Si l'on observe que l'on a

$$\frac{\partial F_2}{\partial M_1}=\frac{\partial F_1}{\partial M_2},\qquad \frac{\partial F_3}{\partial M_1}=\frac{\partial F_1}{\partial M_3},$$

et si l'on tient compte des égalités (34), l'égalité précédente devient

$$(36)\quad\left\{\begin{aligned}EL_1=&\left(\Psi'_1-T\frac{d\Psi'_1}{dT}\right)-\left(F_1-T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)\\&+T\left(\frac{\partial F_1}{\partial M_1}\frac{dM_1}{dT}+\frac{\partial F_1}{\partial M_2}\frac{dM_2}{dT}+\frac{\partial F_1}{\partial M_3}\frac{dM_3}{dT}\right).\end{aligned}\right.$$

Les deux premières égalités (14) donnent

$$\begin{aligned}&\frac{\partial F_1}{\partial M_1}=v_1(p_1,T)\frac{\partial p_1}{\partial M_1},&&\frac{\partial F_2}{\partial M_1}=v_2(p_2,T)\frac{\partial p_2}{\partial M_1},\\&\frac{\partial F}{\partial M_2}=v_1(p_1,T)\frac{\partial p_1}{\partial M_2},&&\frac{\partial F_2}{\partial M_2}=v_2(p_2,T)\frac{\partial p_2}{\partial M_2},\\&\frac{\partial F_1}{\partial M_3}=v_1(p_1,T)\frac{\partial p_1}{\partial M_3},&&\frac{\partial F_2}{\partial M_3}=v_2(p_2,T)\frac{\partial p_2}{\partial M_3},\end{aligned}$$

ou bien, à cause des égalités

$$\begin{aligned}p_1v_1(p_1,T)&=R\sigma_1T,\\p_2v_2(p_2,T)&=R\sigma_2T,\end{aligned}$$

$$(37)\quad\left\{\begin{aligned}&\frac{\partial F_1}{\partial M_1}=R\sigma_1T\frac{\partial\log p_1}{\partial M_1},&&\frac{\partial F_2}{\partial M_1}=R\sigma_2T\frac{\partial\log p_2}{\partial M_1},\\&\frac{\partial F_1}{\partial M_1}=R\sigma_1T\frac{\partial\log p_1}{\partial M_2},&&\frac{\partial F_2}{\partial M_2}=R\sigma_2T\frac{\partial\log p_2}{\partial M_2},\\&\frac{\partial F_1}{\partial M_3}=R\sigma_1T\frac{\partial\log p_1}{\partial M_3},&&\frac{\partial F_2}{\partial M_3}=R\sigma_2T\frac{\partial\log p_2}{\partial M_3}.\end{aligned}\right.$$

Considérons la fonction

$$(38)\quad \left\{\begin{aligned} &\mathcal{F}_1(M_1, M_2, M_3, T)\\ &\quad = \Psi'_1(T) - T\frac{d\Psi'_1(T)}{dT} - F_1(M_1, M_2, M_3, T) - T\frac{\partial F_1(M_1, M_2, M_3, T)}{\partial T}. \end{aligned}\right.$$

Nous aurons

$$\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial M_2} = T\frac{\partial^2 F_1}{\partial T\,\partial M_2} - \frac{\partial F_1}{\partial M_2},$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial M_3} = T\frac{\partial^2 F_1}{\partial T\,\partial M_3} - \frac{\partial F_1}{\partial M_3},$$

ce qui peut s'écrire, en vertu des égalités (37),

$$\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial M_2} = R\sigma_1 T\left(\frac{\partial}{\partial T}T\frac{\partial \log p_1}{\partial M_2} - \frac{\partial \log p_1}{\partial M_2}\right),$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial M_3} = R\sigma_1 T\left(\frac{\partial}{\partial T}T\frac{\partial \log p_1}{\partial M_3} - \frac{\partial \log p_1}{\partial M_3}\right)$$

ou, en simplifiant,

$$\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial M_2} = R\sigma_1 T^2\frac{\partial^2 \log p_1}{\partial M_2\,\partial T} = \frac{\partial}{\partial M_2}\left(R\sigma_1 T^2\frac{\partial \log p_1}{\partial T}\right),$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial M_3} = R\sigma_1 T^2\frac{\partial^2 \log p_1}{\partial M_3\,\partial T} = \frac{\partial}{\partial M_3}\left(R\sigma_1 T^2\frac{\partial \log p_1}{\partial T}\right).$$

Les deux fonctions $\mathcal{F}_1$ et $R\sigma_1 T^2\frac{\partial \log p_1}{\partial T}$ ont les mêmes dérivées partielles par rapport à M_2 et à M_3. Leur différence est donc indépendante de M_2 et de M_3. Or, si l'on fait $M_2 = 0$, la fonction $\mathcal{F}_1$, en vertu de sa définition (38), se réduit évidemment à zéro, tandis que la fonction $R\sigma_1 T^2\frac{\partial \log p_1}{\partial T}$ se réduit à $R\sigma T^2\frac{d\log P_1(T)}{dT}$, $P_1(T)$ étant, à la température T, la tension de vapeur saturée du liquide 1, pris à l'état de pureté. On a donc

$$(39)\qquad \mathcal{F}_1 = R\sigma_1 T^2\frac{\partial}{\partial T}\log\frac{p_1}{P_1}.$$

En vertu des égalités (37), (38) et (39), l'égalité (36) devient

$$EL_1 = \frac{R\sigma_1}{E}T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\log\frac{p_1}{P_1} + \frac{\partial \log p_1}{\partial M_1}\frac{dM_1}{dT} + \frac{\partial \log p_1}{\partial M_2}\frac{dM_2}{dT} + \frac{\partial \log p_1}{\partial M_3}\frac{dM_3}{dT}\right),$$

ou bien

$$(40)\qquad EL_1 = \frac{R\sigma_1}{E} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p_1}{P_1}.$$

De même, si l'on ajoute au mélange liquide une masse $d\mathfrak{M}_2$ du liquide 2 pris à l'état de pureté, il se dégage une quantité de chaleur $L_2\, d\mathfrak{M}_2$ et l'on a

$$(40\ bis)\qquad EL_2 = \frac{R\sigma_2}{E} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p_2}{P_2},$$

$P_2(T)$ étant, à la température T, la tension de vapeur saturée du liquide 2, pris à l'état de pureté.

Imaginons maintenant que nous introduisions dans le mélange liquide une masse $d\mathfrak{M}_3$ du composé solide 3. Il se dégagera une quantité de chaleur $L_3\, d\mathfrak{M}_3$. Proposons-nous de calculer L_3.

Nous aurons

$$\begin{aligned} EL_3\, d\mathfrak{M}_3 = &\left(\Psi'_3 - T\frac{d\Psi'_3}{dT}\right) d\mathfrak{M}_3 \\ &+ \left(F_1 - T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right) dM_1 + \left(F_2 - T\frac{\partial F_2}{\partial T}\right) dM_2 + \left(F_3 - T\frac{\partial F_3}{\partial T}\right) dM_3, \end{aligned}$$

dM_1, dM_2, dm_3 étant liés à $d\mathfrak{M}_3$ par les égalités (30).

En vertu de ces égalités (30), l'égalité précédente devient

$$\begin{aligned} EL_3 = &\left(\Psi'_3 - T\frac{d\Psi'_3}{dT}\right) - \left(F_3 - T\frac{\partial F_3}{dT}\right) \\ &- \frac{1}{\Delta}\left[n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_3} + n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_3} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_3}\right] \\ &\times \left[n_1\varpi_1\left(F_1 - T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right) + n_2\varpi_2\left(F_2 - T\frac{\partial F_2}{\partial T}\right) - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\left(F_3 - T\frac{\partial F_3}{\partial T}\right)\right] \end{aligned}$$

ou bien encore, en vertu des égalités (3) et (35),

$$(41)\quad \left\{ \begin{aligned} EL_3 = &\left(\Psi'_3 - T\frac{d\Psi'_3}{dT}\right) - \left(F_3 - T\frac{\partial F_3}{\partial T}\right) \\ &+ \frac{T}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}\left[n_1\varpi_1 \frac{\partial F_1}{\partial M_3} + n_2\varpi_2 \frac{\partial F_2}{\partial M_3} - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_3}\right]\frac{dM_3}{dT}. \end{aligned} \right.$$

Les égalités (3) et (33) donnent

$$
\begin{aligned}
&(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\left(T\frac{\partial F_3}{\partial T}-F_3\right)\\
&\quad=n_1\varpi_1\left(T\frac{\partial F_1}{\partial T}-F_1\right)+n_2\varpi_2\left(T\frac{\partial F_2}{\partial T}-F_2\right)\\
&\qquad+T\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_1}+n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_1}-(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_1}\right]\frac{dM_1}{dT}\\
&\qquad+T\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_2}+n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_2}-(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_2}\right]\frac{dM_2}{dT}\\
&\qquad+T\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_3}+n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_3}-(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_3}\right]\frac{dM_3}{dT}.
\end{aligned}
$$

Moyennant cette égalité, l'égalité (41) devient

$$
(42)\quad
\left\{
\begin{aligned}
&E(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)L_3\\
&\quad=(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\left(\Psi'_3-T\frac{d\Psi'_3}{dT}\right)\\
&\qquad-n_1\varpi_1\left(F_1-T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)-n_2\varpi_2\left(F_2-T\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)\\
&\qquad+T\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_1}+n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_1}-(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_1}\right]\frac{dM_1}{dT}\\
&\qquad+T\left[n_1\varpi_1\frac{\partial F_1}{\partial M_2}+n_2\varpi_2\frac{\partial F_2}{\partial M_2}-(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{\partial F_3}{\partial M_2}\right]\frac{dM_2}{dT}.
\end{aligned}
\right.
$$

Si l'on observe que l'on a

$$
\frac{\partial F_2}{\partial M_1}=\frac{\partial F_1}{\partial M_2},
$$

$$
\frac{\partial F_3}{\partial M_1}=\frac{\partial F_1}{\partial M_3},\qquad \frac{\partial F_3}{\partial M_2}=\frac{\partial F_2}{\partial M_3},
$$

et si l'on tient compte des égalités (34), on trouve sans peine que l'égalité (42) peut s'écrire

$$
(43)\quad
\left\{
\begin{aligned}
&E(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)L_3\\
&\quad=(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\left(\Psi'_3-T\frac{d\Psi'_3}{dT}\right)\\
&\qquad-n_1\varpi_1\left(F_1-T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)-n_2\varpi_2\left(F_2-T\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)\\
&\qquad+n_1\varpi_1T\left(\frac{\partial F_1}{\partial M_1}\frac{dM_1}{dT}+\frac{\partial F_1}{\partial M_2}\frac{dM_2}{dT}+\frac{\partial F_1}{\partial M_3}\frac{dM_3}{dT}\right)\\
&\qquad+n_2\varpi_2T\left(\frac{\partial F_2}{\partial M_1}\frac{dM_1}{dT}+\frac{\partial F_2}{\partial M_2}\frac{dM_2}{dT}+\frac{\partial F_2}{\partial M_3}\frac{dM_3}{dT}\right).
\end{aligned}
\right.
$$

Considérons la fonction

$$(44)\quad \left\{\begin{aligned} &\mathcal{F}_3(M_1, M_2, M_3, T)\\ &\quad = (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\left(\Psi'_3 - T\frac{d\Psi'_3}{dT}\right)\\ &\qquad - n_1\varpi_1\left(F_1 - T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right) - n_2\varpi_2\left(F_2 - T\frac{\partial F_2}{\partial T}\right). \end{aligned}\right.$$

Les égalités (37) nous montrent que l'on a

$$(45)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial F_3}{\partial M_1} &= \frac{\partial}{\partial M_1}\left[RT^2\frac{\partial}{\partial T}(\log p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2})\right],\\ \frac{\partial F_3}{\partial M_2} &= \frac{\partial}{\partial M_2}\left[RT^2\frac{\partial}{\partial T}(\log p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2})\right]. \end{aligned}\right.$$

Les deux fonctions $\mathcal{F}_3$ et $RT^2\frac{\partial}{\partial T}(\log p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2})$ ont les mêmes dérivées partielles par rapport à M_1 et à M_2. Leur différence est donc indépendante de M_1 et de M_2. Pour déterminer cette différence, laissons constante la masse M_3; faisons varier les masses M_1, M_2 de telle sorte que l'égalité

$$(3)\qquad n_1\varpi_1 F_1 + n_2\varpi_2 F_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\omega_2)F_3 = 0$$

soit continuellement vérifiée, et cela jusqu'au moment où la dissolution est saturée du corps 3, c'est-à-dire jusqu'au moment où l'on a

$$(9)\qquad F_3 = \Psi'_3.$$

Si nous désignons par F'_1, F'_2 ce que deviennent à ce moment les fonctions F_1, F_2, par M'_1, M'_2 ce que deviennent les masses M_1, M_2, nous aurons

$$(46)\qquad n_1\varpi_1 F'_1 + n_2\varpi_2 F'_2 - (n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\Psi'_3 = 0.$$

Imaginons que nous élevions la température de dT, en maintenant cette dissolution saturée au contact d'un excès du corps 3 à l'état solide; les masses M'_1, M'_2, M_3 subiront des variations que nous désignerons par

$$\frac{dM'_1}{dT}dT,\quad \frac{dM'_2}{dT}dT,\quad \frac{dM'_3}{dT}dT;$$

en vertu de l'égalité (46), nous aurons

$$(47)\quad \left\{\begin{aligned} & n_1\varpi_1\frac{\partial F'_1}{\partial T}+n_2\varpi_2\frac{\partial F'_2}{\partial T}-(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{d\Psi'_3}{dT}\\ & +n_1\varpi_1\left(\frac{\partial F'_1}{\partial M'_1}\frac{dM'_1}{dT}+\frac{\partial F'_1}{\partial M'_2}\frac{dM'_2}{dT}+\frac{\partial F'_1}{\partial M_3}\frac{dM'_3}{dT}\right)\\ & +n_2\varpi_2\left(\frac{\partial F'_2}{\partial M'_1}\frac{dM'_1}{dT}+\frac{\partial F'_2}{\partial M'_2}\frac{dM'_2}{dT}+\frac{\partial F'_2}{\partial M_3}\frac{dM'_3}{dT}\right)=0.\end{aligned}\right.$$

Si l'on fait $M_1 = M'_1$, $M_2 = M'_2$, la fonction $\mathcal{F}_3$ devient

$$\begin{aligned}\mathcal{F}'_3 &= (n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\Psi'_3-n_1\varpi_1F'_1-n_2\varpi_2F'_2\\ &\quad -T\left[(n_1\varpi_1+n_2\varpi_2)\frac{d\Psi'_3}{dT}-n_1\varpi_1\frac{\partial F'_1}{\partial T}-n_2\varpi_2\frac{\partial F'_2}{\partial T}\right],\end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (46) et (47),

$$(48)\quad \left\{\begin{aligned}\mathcal{F}'_3 &= -n_1\varpi_1T\left(\frac{\partial F'_1}{\partial M'_1}\frac{dM'_1}{dT}+\frac{\partial F'_1}{\partial M'_2}\frac{dM'_2}{dT}+\frac{\partial F'_1}{\partial M_3}\frac{dM'_3}{dT}\right)\\ &\quad -n_2\varpi_2T\left(\frac{\partial F'_2}{\partial M'_1}\frac{dM'_1}{dT}+\frac{\partial F'_2}{\partial M'_2}\frac{dM'_2}{dT}+\frac{\partial F'_2}{\partial M_3}\frac{dM'_3}{dT}\right).\end{aligned}\right.$$

D'autre part, une dissolution renfermant les masses M'_1, M'_2, M_3 des corps 1, 2 et 3 émet une vapeur mixte où les corps 1 et 2 ont les tensions partielles p'_1, p'_2; en sorte que, pour $M_1 = M'_1$, $M_2 = M'_2$, la fonction

$$RT^2\frac{\partial}{\partial T}\log p_2^{n_1\varpi_1\sigma_1}p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}$$

devient

$$RT^2\frac{\partial}{\partial T}\log p_1'^{n_1\varpi_1\sigma_1}p_2'^{n_2\varpi_2\sigma_2}.$$

Ce résultat, rapproché des égalités (45) et (48), donne

$$(49)\quad \left\{\begin{aligned}\mathcal{F}_3 &= RT^2\frac{\partial}{\partial T}\log\frac{p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}}{p_1'^{n_1\varpi_1\sigma_1}p_2'^{n_2\varpi_2\sigma_2}}\\ &\quad -n_1\varpi_1T\left(\frac{\partial F'_1}{\partial M'_1}\frac{dM'_1}{dT}+\frac{\partial F'_1}{\partial M'_2}\frac{dM'_2}{dT}+\frac{\partial F'_1}{\partial M_3}\frac{dM'_3}{dT}\right)\\ &\quad -n_2\varpi_2T\left(\frac{\partial F'_2}{\partial M'_1}\frac{dM'_1}{dT}+\frac{\partial F'_2}{\partial M'_2}\frac{dM'_2}{dT}+\frac{\partial F'_2}{\partial M_3}\frac{dM'_3}{dT}\right).\end{aligned}\right.$$

Les égalités (43) et (49) donnent, en tenant compte des éga-

lités (37),

$$
(50)\quad \left\{
\begin{aligned}
E(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)\,L_3 = {} & RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1} p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}}{p_1'^{n_1\varpi_1\sigma_1} p_2'^{n_2\varpi_2\sigma_2}} \\
& + n_1\varpi_1\sigma_1 RT^2 \left(\frac{\partial \log p_1}{\partial M_1}\frac{dM_1}{dT} + \frac{\partial \log p_1}{\partial M_2}\frac{dM_2}{dT} + \frac{\partial \log p_1}{\partial M_3}\frac{dM_3}{dT} \right. \\
& + n_2\varpi_2\sigma_2 RT^2 \left(\frac{\partial \log p_2}{\partial M_1}\frac{dM_1}{dT} + \frac{\partial \log p_2}{\partial M_2}\frac{dM_2}{dT} + \frac{\partial \log p_2}{\partial M_3}\frac{dM_3}{dT} \right. \\
& - n_1\varpi_1\sigma_1 RT^2 \left(\frac{\partial \log p_1'}{\partial M_1'}\frac{dM_1'}{dT} + \frac{\partial \log p_1'}{\partial M_2'}\frac{dM_2'}{dT} + \frac{\partial \log p_1'}{\partial M_3'}\frac{dM_3'}{dT} \right. \\
& - n_2\varpi_2\sigma_2 RT^2 \left(\frac{\partial \log p_2'}{\partial M_1'}\frac{dM_1'}{dT} + \frac{\partial \log p_2'}{\partial M_2'}\frac{dM_2'}{dT} + \frac{\partial \log p_2'}{\partial M_3'}\frac{dM_3'}{dT} \right.,
\end{aligned}
\right.
$$

Mais on a

$$
(51)\quad \left\{
\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial T} \log p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1} p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2} \\
& \quad + n_1\varpi_1\sigma_1 \left(\frac{\partial \log p_1}{\partial M_1}\frac{dM_1}{dT} + \frac{\partial \log p_1}{\partial M_2}\frac{dM_2}{dT} + \frac{\partial \log p_1}{\partial M_3}\frac{dM_3}{dT} \right) \\
& \quad + n_2\varpi_2\sigma_2 \left(\frac{\partial \log p_2}{\partial M_1}\frac{dM_1}{dT} + \frac{\partial \log p_2}{\partial M_2}\frac{dM_2}{dT} + \frac{\partial \log p_2}{\partial M_3}\frac{dM_3}{dT} \right) \\
& \quad = \frac{d}{dT} \log p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1} p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}.
\end{aligned}
\right.
$$

D'autre part, si le corps solide 3 se dissocie dans une enceinte *vide,* il émet une vapeur mixte dans laquelle les corps 1 et 2 ont des tensions partielles $\mathfrak{P}_1(T)$, $\mathfrak{P}_2(T)$. D'après ce que nous avons vu au § I, on a

$$
p_1'^{n_1\varpi_1\sigma_1} p_2'^{n_2\varpi_2\sigma_2} = \mathfrak{P}_1^{n_1\varpi_1\sigma_1} \mathfrak{P}_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}.
$$

Cette égalité donne aisément

$$
(52)\quad \left\{
\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial T} \log p_1'^{n_1\varpi_1\sigma_1} p_2'^{n_2\varpi_2\sigma_2} \\
& \quad + n_1\varpi_1\sigma_1 \left(\frac{\partial \log p_1'}{\partial M_1'}\frac{dM_1'}{dT} + \frac{\partial \log p_1'}{\partial M_2}\frac{dM_2'}{dT} + \frac{\partial \log p_1'}{\partial M_3}\frac{dM_3'}{dT} \right) \\
& \quad + n_2\varpi_2\sigma_2 \left(\frac{\partial \log p_2'}{\partial M_1'}\frac{dM_1'}{dT} + \frac{\partial \log p_2'}{\partial M_2'}\frac{dM_2'}{dT} + \frac{\partial \log p_2'}{\partial M_3'}\frac{dM_3'}{dT} \right) \\
& \quad = \frac{d}{dT} \log \mathfrak{P}_1^{n_1\varpi_1\sigma_1} \mathfrak{P}_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}.
\end{aligned}
\right.
$$

Les égalités (50), (51), (52) donnent enfin

$$(53)\qquad EL_3 = \frac{R}{(n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2)E}\, T^2 \frac{d}{dT} \log\left(\frac{p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}\, p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}}{\mathfrak{P}_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}\, \mathfrak{P}_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}}\right).$$

Cette formule peut encore se mettre sous une forme un peu différente.

Soit $\Pi(T)$ la tension totale de la vapeur mixte que le solide 3 émet dans le vide, à la température T. Nous aurons

$$\mathfrak{P}_1 + \mathfrak{P}_2 = \Pi,$$

et aussi

$$\frac{\mathfrak{P}_1}{\mathfrak{P}_2} = \frac{n_1\varpi_1\sigma_1}{n_2\varpi_2\sigma_2},$$

ce qui donne

$$(54)\qquad \begin{cases} \mathfrak{P}_1 = \dfrac{n_1\varpi_1\sigma_1}{n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2}\,\Pi, \\ \mathfrak{P}_2 = \dfrac{n_2\varpi_2\sigma_2}{n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2}\,\Pi, \end{cases}$$

et permet d'écrire, au lieu de l'égalité (53),

$$(53\ bis)\qquad EL_3 = \frac{R}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}\, T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p_1^{n_1\varpi_1\sigma_1}\, p_2^{n_2\varpi_2\sigma_2}}{\Pi^{n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2}}.$$

§ IV. — Application des formules précédentes aux corps qui suivent la loi de MM. Moitessier et Engel.

Imaginons maintenant que les corps étudiés suivent la loi de MM. Moitessier et Engel; la tension de la vapeur mixte émise par la dissolution est constamment égale à la tension de vapeur du liquide 2, pris à l'état de pureté,

$$(55)\qquad p_1 + p_2 = p_2.$$

Soit V le volume occupé par le mélange gazeux; nous aurons

$$p_1 V = RT\sigma_1 m_1,$$
$$p_2 V = RT\sigma_2 m_2,$$

et, par conséquent,

$$(56)\qquad \frac{p_1}{p_2} = \frac{\sigma_1 m_1}{\sigma_2 m_2}.$$

Les égalités (55) et (56) donnent

$$(57)\qquad \begin{cases} p_1 = \dfrac{m_1\sigma_1}{m_1\sigma_1 + m_2\sigma_2}\,P_2, \\[2ex] p_2 = \dfrac{m_2\sigma_2}{m_1\sigma_1 + m_2\sigma_2}\,P_2. \end{cases}$$

Mais nous avons vu que la loi de MM. Moitessier et Engel entraînait l'égalité

$$(22)\qquad \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 + \dfrac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3}{M_2 + \dfrac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3},$$

en sorte que les égalités (57) peuvent s'écrire

$$(58)\qquad \begin{cases} p_1 = \dfrac{\sigma_1\left(M_1 + \dfrac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3\right)}{\sigma_1\left(M_1 + \dfrac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3\right) + \sigma_2\left(M_2 + \dfrac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3\right)}\,P_2, \\[2ex] p_2 = \dfrac{\sigma_2\left(M_2 + \dfrac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3\right)}{\sigma_1\left(M_1 + \dfrac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3\right) + \sigma_2\left(M_2 + \dfrac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3\right)}\,P_2. \end{cases}$$

En vertu des égalités (34), on a

$$\frac{d}{dT}\left(M_1 + \frac{n_1\varpi_1}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3\right) = 0,$$

$$\frac{d}{dT}\left(M_2 + \frac{n_2\varpi_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}M_3\right) = 0,$$

en sorte que les égalités (58) donnent

$$(59)\qquad \frac{d\log p_1}{dT} = \frac{d\log p_2}{dT} = \frac{d\log P_2}{dT}.$$

Moyennant ces égalités (59), les égalités (40), (40 *bis*) et (53 *bis*) deviennent

$$(60)\qquad \begin{cases} L_1 = \dfrac{R\sigma_1}{E}T^2\dfrac{d}{dT}\log\dfrac{P_2}{P_1}, \\[2ex] L_2 = 0, \\[2ex] L_3 = \dfrac{R}{E}\,\dfrac{n_1\varpi_1\sigma_1 + n_2\varpi_2\sigma_2}{n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2}\,\dfrac{d}{dT}\log\dfrac{P_2}{\Pi}. \end{cases}$$

Lorsqu'on ajoute au système considéré une masse $d\mathfrak{M}_2$ *du corps* 2 *à l'état liquide, il ne se produit aucun phénomène thermique.*

Lorsqu'on ajoute au système considéré une masse $d\mathfrak{M}_1$ *du corps* 1 *à l'état liquide, il se dégage une quantité de chaleur que l'on peut calculer si l'on connaît les courbes de tensions de vapeur saturée des liquides* 1 *et* 2, *pris à l'état de pureté.*

Lorsqu'on ajoute au système considéré une masse $d\mathfrak{M}_3$ *du corps* 3 *à l'état solide, il se dégage une quantité de chaleur que l'on peut calculer si l'on connaît les tensions de dissociation du solide* 3 *et les tensions de vapeur du liquide* 2.

Nous avions donné [1], en 1887, la plupart des formules contenues dans ce Chapitre.

---

[1] P. Duhem, *Sur les vapeurs émises par un mélange de substances volatiles* (*Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. IV, p. 9; 1887).

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

CHAPITRE I. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉLANGES DOUBLES 1

§ I. Définition d'un mélange double 1
§ II. Conditions d'équilibre 2
§ III. Déplacement de l'équilibre par les variations de température 5
§ IV. Déplacement de l'équilibre par les variations de pression 10
§ V. Théorèmes de Gibbs et Konowalow 15
§ VI. Conséquences expérimentales. Recherches de M. Roscoe 19

CHAPITRE II. — ÉTAT CRITIQUE DES MÉLANGES DOUBLES 24

§ I. Ligne critique d'un mélange double 24
§ II. Hypothèse analogue à l'hypothèse de James Thomson 31
§ III. Proposition analogue au théorème de Clausius 37
§ IV. Influence de la température sur un mélange de deux fluides 43

CHAPITRE III. — LIQUÉFACTION D'UN MÉLANGE GAZEUX 47

§ I. Ligne critique d'un mélange de deux gaz liquéfiables 47
§ II. Ligne de rosée d'un mélange gazeux 49
§ III. Discussion de la ligne de rosée 53
§ IV. Liquéfaction d'un mélange de gaz 59
§ V. Historique et vérifications expérimentales 67

CHAPITRE IV. — DISSOLUTION DES GAZ PARFAITS 75

§ I. Mélanges formés de deux couches dont l'une se compose de gaz parfaits 75
§ II. Loi de Henry. Conséquences 80
§ III. Chaleur de dissolution d'un gaz 82

CHAPITRE V. — LES MÉLANGES DE LIQUIDES VOLATILS 84

§ I. Propriétés générales des vapeurs émises par un mélange de liquides volatils 84
§ II. Une observation de Regnault 92
§ III. Phénomènes thermiques qui accompagnent le mélange des liquides volatils 100
§ IV. Quelques applications des formules précédentes 107

Pages.

CHAPITRE VI. — QUELQUES PROBLÈMES DE DISSOCIATION..... 110

§ I. Énoncé des problèmes qui seront étudiés dans ce Chapitre; généralités sur ces problèmes..... 110
§ II. L'observation de MM. Moitessier et Engel..... 116
§ III. Étude thermique des phénomènes précédents..... 123
§ IV. Application des formules précédentes aux corps qui suivent la loi de MM. Moitessier et Engel..... 133

TABLE DES MATIÈRES..... 137

20207 Paris. — Impr. GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

TRAVAUX ET MÉMOIRES DES FACULTÉS DE LILLE

TOME I

N° 1. — PAUL PAINLEVÉ : *Transformation des fonctions* V (x, y, z) *qui satisfont à l'équation* $\Delta V = 0$. 1 fr. 25

N° 2. — PIERRE DUHEM : *Des corps diamagnétiques*. 3 fr. 50

N° 3. — PAUL FABRE. *Le Polyptyque du chanoine Benoît* — ÉTUDE SUR UN MANUSCRIT DE LA BIBLIOTHÈQUE DE CAMBRAI — avec une reproduction en phototypie sur papier de Hollande. 3 fr. 50

N° 4. — A. & P. BUISINE : *La Cire des Abeilles* (Analyse et falsifications). 4 fr.

N° 5. — PIERRE DUHEM : *Sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux* (avec figures). 3 fr. 50

TOME II

N° 6. — C. EG. BERTRAND : *Remarques sur le Lepidodendron Hartcourtii de Witham* (avec planches). 10 fr.

N° 7. — ETIENNE BARTIN : *Études sur le régime dotal*. 3 fr.

N° 8. — P. DUHEM : *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits*. 6 fr.

N° 9. — PAUL HALLEZ : *Morphogénie générale et affinités des Turbellariés*. 2 fr.

TOME III

N° 10. — MÉDÉRIC DUFOUR : *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec*. (1re Série). 4 fr.

N° 11. — P. DUHEM : *Dissolutions et mélanges*. 1er Mémoire : *Équilibre et mouvement des fluides mélangés*. 4 fr. 50

N° 12. — P. DUHEM : *Dissolutions et mélanges*. 2e Mémoire : *Propriétés physiques des dissolutions*. 4 fr. 50

N° 13. — P. DUHEM : *Dissolutions et mélanges*. 3e Mémoire : *Les mélanges doubles*. 4 fr. 50

N° 14. — MÉDÉRIC DUFOUR : *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec*. (2e Série). 2 fr. 50

Atlas n° 1. — F. TOURNEUX : *Atlas d'embryologie des organes génitaux urinaires*. 40 fr.

EN PRÉPARATION :

PAINLEVÉ. — *Les principes de la Mécanique*.

BULLETIN DES FACULTÉS DE LILLE (1re, 2e ET 3e ANNÉES)

LSoc 1636.18

14

UNIVERSITÉ DE FRANCE

TRAVAUX & MÉMOIRES

DES

FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 14.

Médéric DUFOUR. — ÉTUDE SUR LA CONSTITUTION RYTHMIQUE ET MÉTRIQUE DU DRAME GREC

LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

EN VENTE

à LILLE, à La Librairie Générale, rue Faidherbe, 11 et 13.

à PARIS, chez : Gauthier-Villars et Fils, 55, quai des Gds-Augustins.

— Alph. Picard, rue Bonaparte, 82.

— à La Librairie du Recueil Général des Lois et des Arrêts. — L. Larose et Forcel, éditeurs, 22, rue Soufflot.

UNIVERSITÉ DE FRANCE

TRAVAUX & MÉMOIRES
DES
FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — Mémoire N° 14.

Médéric DUFOUR. — Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec

LILLE
AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

122/2.70

L'Univ. de Lille

Le Conseil Général des Facultés de Lille a ordonné l'impression de ce mémoire, le 22 Novembre 1893.

L'impression a été achevée, chez Le Bigot Frères, a Lille, *en Décembre 1893.*

ÉTUDE

SUR LA

CONSTITUTION RYTHMIQUE

ET

MÉTRIQUE DU DRAME GREC

PAR

MÉDÉRIC DUFOUR

Chargé du cours de Littérature grecque à la Faculté des Lettres

TRAVAUX ET MÉMOIRES DES FACULTÉS DE LILLE

TOME III. — MÉMOIRE N° 14.

LILLE

AU SIÈGE DES FACULTÉS, PLACE PHILIPPE-LEBON

1893

DEUXIÈME SÉRIE

EURIPIDE : *Oreste.*

ARISTOPHANE : *Les Grenouilles.*

EURIPIDE

—

Oreste

EURIPIDE

—

Oreste

Le πρόλογος (1) (1-139) comprend :

1°) le prologue proprement dit, monologue d'Electre (1-70) ;

2°) un dialogue entre Hélène et Electre (71-110) : après deux couplets, l'un d'Hélène, l'autre d'Electre (71-87), s'engage une *stichomythie* (88-110) ;

3°) un couplet d'Hélène, qui parle à sa fille Hermione (112-125); et, enfin, un couplet d'Electre, dont la première partie est un monologue, et la seconde est adressée aux femmes d'Argos, qui paraissent à l'εἴσοδος (126-139).

La πάροδος (140-207) a la forme d'un dialogue lyrique ou κομμός entre Electre et le chœur, représenté par divers choreutes. Elle comprend deux couples de strophes :

$$\left\{\begin{array}{l} \text{στρ. } \alpha' : 140 - 151 = 11 \text{ v.} \\ \text{ἀντ. } \alpha' : 152 - 165 = 11 \text{ v.} \end{array}\right\} = 22 \text{ v.}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \text{στρ. } \beta' : 166 - 186 = 17 \text{ v.} \\ \text{ἀντ. } \beta' : 187 - 207 = 17 \text{ v.} \end{array}\right\} = 34 \text{ v.}$$

La distribution des κῶλα entre les interlocuteurs est la même dans les deux éléments de chaque couple.

(1) Nous avons suivi le texte de Weil (*Sept tragédies d'Euripide*. Paris, Hachette, 1879). — Nous rappelons au lecteur que tous les morceaux pour lesquels nous ne donnons aucune indication métrique sont composés de *trimètres iambiques*.

Le rythme du premier couple (140-151=152-165) est le *dogmiaque* :

Chœur :

Σῖγα σῖγα, λεπτὸν ἴχνος ἀρβύλης
τίθετε, μὴ κτυπεῖτ'.

Electre :

'Αποπρὸ βᾶτ' ἐκεῖς', ἀποπρό μοι κοίτας.

Chœur :

'Ιδοὺ, πείθομαι.

Electre :

'Αᾶ, [σύριγγος] φώνει μοι,
λεπτοῦ δόνακος, ὦ φίλα, ὅπως πνοά.

Chœur :

Ἴδ', ἀτρεμαίαν ὡς ὑπόροφον φέρω
βοάν.

Electre :

Ναὶ οὕτως
κάταγε κάταγε, πρόσιθ' ἀτρέμας, ἀτρέμας ἴθι·
λόγον ἀπόδος ἐφ' ὅ τι χρέος ἐμόλετέ ποτε.
Χρόνια γὰρ πεσὼν ὅδ' εὐνάζεται.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ (1)

⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ (2)

⏑ | ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑

⏑ | ⏑⏑ [⏑ — | ⏑⏑] ⏑ — ⏑ (3)
— | ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

(1) Antistr. :
[⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑] ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
(2) Antistr. :
⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
(3) Antistr. :
⏑ | ⏑⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑

⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ — ⏒ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒
⏑ | ⏒⏒

⏒ — ⏒
⏑ | ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ | ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒ ⏑ | ⏒⏒ ⏒ ⏑ ⏒.

Le rythme du second couple (166-186=187-207) est l'*iambo-dogmiaque* :

Chœur :

Ὁρᾷς ; ἐν πέπλοισι κινεῖ δέμας.

Electre :

Σὺ γάρ νιν, ὦ τάλαινα,
θωύξασ' ἔβαλες ἐξ ὕπνου.

Chœur :

Εὕδειν μὲν οὖν ἔδοξα.

Electre :

Οὐκ ἀφ' ἡμῶν, οὐκ ἀπ' οἴκων
πάλιν ἀνὰ μεθεμένα κτύπου
πόδα σὸν εἰλίξεις ;

Chœur

Ὑπνώσσει· λέγεις εὖ.

Electre :

Πότνια, πότνια νύξ,
ὑπνοδότειρα τῶν πολυπόνων βροτῶν,
ἐρεβόθεν ἴθι, μόλε μόλε κατάπτερος
τὸν Ἀγαμεμνόνιον ἐπὶ δόμον.
Ὑπὸ γὰρ ἀλγέων ὑπό τε συμφορᾶς
διοιχόμεθ', οἰχόμεθα. Κτύπον ἠγάγετ'· οὐχὶ σῖγα
σῖγα φυλασσομένα
στόματος ἀνακέλαδον ἀπὸ λέχεος ἄ-
συχον ὕπνου χάριν παρέξεις, φίλα ;

⏑ | ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏓

⏑ | ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑

⏓ — ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ (1)

— | ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ (2)

⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏓

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓

⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓

⏑ | ⏑⏑ ⏓ ⏑ | ⏑⏑ ⏓

⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓

⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓

⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓

⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓

⏑ | ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏓ ⏑

⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ | ⏓

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓

⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ | ⏑⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

Dans l'Ἐπεισόδιον α' (208-315), après un *tristique* du coryphée (208-210) et un couplet d'Oreste (211-216) s'engage un dialogue *distichomytique* entre Electre et Oreste (217-254). La scène de démence qui suit commence par un *tristique* d'Oreste, se continue par un dialogue *distichomytique* d'Oreste et d'Electre (255-267), et se termine par un couplet d'Oreste, formé d'un *tristique* et de plusieurs *distiques* (268-276) (3). L'ἐπεισόδιον s'achève par un

(1) Antistr. :

⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓

(2) Antistr. :

⏑ | ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑

(3) La composition de cette scène est donc d'une symétrie frappante :

tristique du coryphée.
distichomythie,
tristique d'Oreste,
distichomythie,
tristique d'Oreste,
distiques d'Oreste.

long couplet d'Oreste, auquel répond un couplet plus court d'Electre (277-315).

Le Στάσιμον α' (316-347) n'est formé que d'un couple antistrophique :

$$\left\{\begin{array}{l}\text{στρ. : } 316 - 331 = 16 \text{ v.}\\ \text{ἀντ. : } 332 - 347 = 16 \text{ v.}\end{array}\right\} = 32 \text{ v.}$$

Le rythme est le *dogmiaque.*

Αἰαῖ
δρομάδες ὦ πτεροφόροι
ποτνιάδες θεαὶ,
ἀβάκχευτον αἶ θίασον ἐλλάχετε
δάκρυσι καὶ γόοις,
μελάγχρωτες Εὐμενίδες, αἶ πτερὸν
ταναὸν ἀμπάλλεσθ' αἰθέρι', αἵματος
τινύμεναι δίκαν, τινύμεναι φόνον,
καθικετεύομαι καθικετεύομαι,
τὸν Ἀγαμέμνονος
γόνον ἐάσατ' ἐκλαθέσθαι λύσσας
μανιάδος· Φεῦ, φεῦ φοιταλέων μόχθων,
οἵων, ὦ τάλας, ὀρεχθεὶς ἔρρεις,
τρίποδος ἄπο φάτιν ἂν ὁ Φοῖβος
ἔλακεν ἔλακε δεξάμενος ἀνὰ δάπεδον,
ἵνα μεσόμφαλοι λέγονται μυχοί.

⏑ –⏓
⏑ ⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ | ⏑ ⏑ – ⏑ –
⏑ | ⏓ – ⏑ – ⏑ | ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑
⏑ | ⏑ ⏑ – ⏑ – (1)
⏑ | ⏓ – ⏑ – ⏑ | ⏑ ⏑ – ⏑ –

(1) Antistr. :
⏑ | ⏑ ⏑ – – –

⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ — ⏒ — | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒
⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒
⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒
⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒
⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒ ⏑ | ⏑⏑ ⏒ — ⏒
⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ — ⏒ — | ⏓ ⏑ ⏒ — ⏒ (1)
— | ⏑⏑ ⏒ ⏑ ⏒ ⏑ | ⏑⏑ ⏒ — ⏒
⏑ | ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ (2)
⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒ ⏑ | ⏑⏑ ⏒ ⏑ ⏒.

L'Ἐπεισόδιον β' (348-806) commence par une période *anapestique* (système *hypermètre*) du coryphée, accompagnant l'entrée de Ménélas (348-355) :

Καὶ μὴν βασιλεὺς ὅδε δὴ στείχει,
Μενέλαος ἄναξ, πολὺ δ' ἀβροσύνῃ
δῆλος ὁρᾶσθαι
τῶν Ταντα λιδῶν ἐξ αἵματος ὤν.
Ὦ χιλιόναυν στρατὸν ὁρμήσας
εἰς γῆν Ἀσίαν,
χαῖρ'· εὐτυχίᾳ δ' αὐτὸς ὁμιλεῖς,
θεόθεν πράξας ἅπερ ηὔχου.

— ⏒ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏒ — ⏒
⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏒
— ⏓ ⏑ — ⏒
— ⏒ ⏑ ⏑ ⏒ — ⏒ ⏑ ⏑ ⏒
— ⏒ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏑ ⏒ — ⏒
— ⏒ ⏑ ⏑ ⏒
— ⏒ ⏑ ⏑ ⏒ — ⏓ ⏑ — ⏒
⏑ ⏑ ⏒ — ⏓ ⏑ — ⏑ ⏒.

Après un couplet de Ménélas (356-374) et *deux* couplets de *cinq* vers de Ménélas et d'Oreste (375-384), s'engage une longue

(1) Antistr. :
⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ — ⏒ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ — ⏒

(2) Antistr. :
⏓ ⏑ ⏑ ⏒ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏒ ⏑ ⏒

stichomythie entre les deux interlocuteurs (385-448); puis la scène se termine par un couplet d'Oreste (449-455).

Un tristique du coryphée annonce l'entrée de Tyndare (456-458). La composition de la scène entre Tyndare, Oreste et Ménélas (459-631) est symétrique :

couplet d'*Oreste* (459-469),
couplet de *Tyndare* (470-475),
stique de *Ménélas* (476),
couplet de *Tyndare* (477-480),
stichomythie de *Ménélas* et de *Tyndare* (481-490),
discours de *Tyndare* (491-541),
distique du *coryphée* (542-543),
discours d'*Oreste* (544-604),
distique du *coryphée* (605-606),
couplet de *Tyndare* (607-629),
distique d'*Oreste* (630-631).

Le dialogue se continue entre Oreste et Ménélas par une courte *distichomythie* (632-639). Oreste prononce ensuite un discours, suivi d'un *distique* du coryphée (640-681); Ménélas lui répond (682-716), et la scène s'achève par un couplet d'Oreste (717-724). Un tétrastique de ce dernier annonce l'arrivée de Pylade (725-728).

La scène entre Oreste et Pylade (729-806) est composée de *tétramètres trochaïques catalectiques*; elle commence par un *pentastique* de Pylade (729-733); puis elle forme une longue *stichomythie* (734-773) et un dialogue en ἀντιλαβαί (774-798); elle s'achève par un *pentastique* de Pylade et un tristique d'Oreste (799-806).

Le Στάσιμον β' (807-843) a la forme épodique, c'est-à-dire qu'il comprend une strophe, une antistrophe et une épode :

$$\left.\begin{array}{l}\text{στρ. : } 807 - 818 = 12 \text{ v.}\\ \text{ἀντ. : } 819 - 830 = 12 \text{ v.}\end{array}\right\} = 24 \text{ v.}$$
$$\text{ἐπῳδ. } 831 - 843 = 13 \text{ v.}$$

Chaque élément du couple antistrophique (807-818=819-830 est un système *glyconique* syncopé :

Ὁ μέγας ὄλβος ἅ τ' ἀρετὰ
μέγα φρονοῦσ' ἂν Ἑλλάδα καὶ
παρὰ Σιμουντίοις ὀχετοῖς
πάλιν ἀνῆλθ' ἐξ εὐτυχίας Ἀτρείδαις
πάλαι παλαιᾶς ἀπὸ συμφορᾶς δόμων,
ὁπότε χρυσείας ἔρις ἀρνὸς
ἤλυθε Τανταλίδαις,
οἰκτρότατα θοινάματα καὶ
σφάγια γενναίων τεκέων·
ὅθεν δώματος οὐ προλεί-
πει φόνῳ φόνος ἐξαμεί-
βων δισσοῖσιν Ἀτρείδαις.

⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ –́
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ –́
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ –́
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ – ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ –́ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ –́ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ –́
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ – ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ (1)
– ⏑́ ⏑ ⏑ –́ ⏑́ ⏑ ⏑ –́
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ – ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́
⏑ –́ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ –́ (2)
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ –́
⏑́ – ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ –. (3)

L'épode est un système *logaédique* de forme *choriambique* :

Τίς νόσος ἢ τίνα δάκρυα καὶ
τίς ἔλεος μείζων κατὰ γᾶν

(1) Antistr. :
⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́.

(2) Antistr. :
– ⏑́ [–] ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ –́.

(3) Dans l'antistr., en raison du vers 825, il faudrait scander :
⏑́ – ⏑́ ⏑ ⏑ –́ ⏑́ ⏓.

ἢ ματροκτόνον αἷμα χειρὶ θέσθαι ;
οἷον ἔργον τελέσας
βεβάκχευται μανίαις,
Εὐμενίσιν θήραμα φόνῳ,
δρομάσι δινεύων βλεφάροις,
Ἀγαμεμνόνιος παῖς.
Ὦ μέλεος, ματρὸς ὅτε
χρυσεοπηνήτων φαρέων
μαστὸν ὑπερτέλλοντ' ἐσιδὼν
σφάγιον ἔθετο ματέρα, πατρῴ-
ων παθέων ἀμοιβάν.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ — (1)
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — | ⏑ — ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —.

Ἐπεισόδιον γ' (844-1245) : Un court dialogue entre Electre et le coryphée (844-851) prépare l'arrivée du messager. Celui-ci engage d'abord un dialogue avec Electre (852-865), puis il fait le récit du jugement (866-956). Un tristique du coryphée annonce la *monodie* d'Electre (947-959).

Cette *monodie* (960-1012) comprend un couple antistrophique et cinq strophes indépendantes :

(1) Le *choriambe*, étant une mesure *à trois temps redoublée*, n'introduit aucune irrégularité dans un système *logaédique*.

στρ. α′ :	960 — 970	= 11 v.			
ἀντ. α′ :	971 — 981	= 11 v.			= 22 v.
στρ. β′ :	982 — 987	= 8 v.			
στρ. γ′ :	988 — 994	= 8 v.			
στρ. δ′ :	995 — 1000	= 6 v.			
στρ. ε′ :	1001 — 1004	= 5 v.			
στρ. ζ′ :	1005 — 1012	= 8 v.			

Le couple antistrophique (960-970=971-981) est *iambo-trochaïque* :

Κατάρχομαι στεναγμὸν, ὦ Πελασγία,
τιθεῖσα λευκὸν ὄνυχα διὰ παρηΐδων,
αἱματηρὸν ἄταν,
κτύπον τε κρατὸς, ὃν ἔλαχ' ἁ κατὰ χθονὸς
νερτέρων < κλέμμα > καλλίπαις θεά.
Ἰαχείτω δὲ γᾶ Κυκλωπία,
σίδαρον ἐπὶ κάρα τιθεῖσα κούριμον,
πήματ' οἴκων.
Ἔλεος ἔλεος ὅδ' ἔρχεται
τῶν θανουμένων ὕπερ,
στρατηλατᾶν Ἑλλάδος ποτ' ὄντων.

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖
⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏖
⏓ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓.

La στρ β′ est également *iambo-trochaïque* :

Μόλοιμι τὰν οὐρανοῦ
μέσον χθονός τε τεταμέναν αἰωρήμασι
πέτραν ἁλύσεσι χρυσέαισι φερομέναν
δίναισι βῶλον ἐξ Ὀλύμπου,
ἵν' ἐν θρήνοισιν ἀναβοάσω
γέροντι πατρὶ Ταντάλῳ,
ὃς ἔτεκεν ἔτεκε γενέτορας ἐμέθεν δόμων
οἳ κατεῖδον ἄτας,

⏑ ⏑́ ⏑ –́ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ – ⏑́ – ⏑́ ⏑ (1)
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́
– ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ –́ ⏑́
⏑ ⏑́ – ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ –́ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ –́
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ –́ ⏑́.

Στρ. γ', *iambo-trochaïque* :

ποτανὸν μὲν δίωγμα πώλων
τετριπποβάμονι στόλῳ
Πέλοψ ὅτε πελάγεσσι διεδίφρευσε, Μυρτίλου φόνον
δικὼν ἐς οἶδμα πόντου,
λευκοκύμοσιν
πρὸς Γεραιστίαις
ποντίων σάλων
ᾐόσιν ἁρματεύσας.

⏑ ⏑́ – ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ –́ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ –
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ –́
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ –́
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ –́
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ –.

(1) Fin de vers douteuse. Voir Weil. N. C. Il faudrait :
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́.

Στρ. δ', *iambo-trochaïque* :

Ὅθεν δόμοισι τοῖς ἐμοῖς
ἦλθ' ἀρὰ πολύστονος,
λόχευμα ποιμνίοισι Μαιάδος τόκου,
τὸ χρυσόμαλλον ἀρνὸς ὁπότ'
ἐγένετο τέρας ὀλοὸν ὀλοὸν
Ἀτρέος ἱπποβώτα·

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒ ⏓.

Στρ. ε', du *rythme trochaïque* :

ὅθεν ἔρις τό τε πτερωτὸν
Ἁλίου μετέβαλεν ἅρμα,
τάν ποθ' ἕσπερον κέλευθον
οὐρανοῦ προσαρμόσασ'
οἰόπωλον ἐς Ἀῶ,

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏒
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑.

Στρ. ζ', *dactylique* :

Ἑπταπόρου τε δρόμημα Πελειάδος
εἰς ὁδὸν ἄλλαν [Ζεὺς] μεταβάλλει·
τῶνδέ τ' ἀμείβει θανάτους θανά-
των τα' τ' ἐπώνυμα δεῖπνα Θυέστου
λέκτρα τε Κρήσσας Ἀερόπας δολί-
ας δολίοισι γάμοις· τὰ πανύστατα δ'
εἰς ἐμὲ καὶ γενέταν ἐμὸν ἦλυθε
δόμων πολυπόνοις ἀνάγκαις.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — [⏑] ⏑ ⏑ ⏑ — (1)
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

La monodie est suivie d'une période *anapestique hypermètre* du coryphée (1013-1017), qui annonce la rentrée d'Oreste et de Pylade :

Καὶ μὴν ὅδε σὸς ξύγγονος ἕρπει
ψήφῳ θανάτου καταχυρωθεὶς,
ὅ τε πιστότατος πάντων Πυλάδης
ἰσάδελφος ἀνὴρ,
ἐξιθύνων νοσερὸν χῶλον
ποδὶ κηδοσύνῳ παράσειρος.

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

La première partie de la scène suivante, formée d'un dialogue entre Electre et Oreste (1018-1059), est une *distichomythie* précédée et suivie de *deux tétrastiques*, attribués, le premier, à Electre, le second, à Oreste (1018-1050). La seconde partie est également *distichomytique* (1052-1059).

Le dialogue se continue entre Oreste et Pylade (1060-1176). Après un couplet d'Oreste et un distique de Pylade (1060-1070)

(1) Si on retranche Ζεύς (v. Weil N. C.) on scande :
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —;
le vers suivant est également syncopé.

vient une courte *stichomythie* (1071-1075), suivie elle-même de deux couplets, l'un d'Oreste, l'autre de Pylade (1076-1099). Une nouvelle *stichomythie* (1100-1131), s'engage entre Oreste et Pylade; et la scène se termine par deux couplets de Pylade et d'Oreste, séparés par un distique du coryphée (1132-1176).

La dernière scène (1177-1245) se compose de trois parties 1°) dialogue d'Electre et d'Oreste (1177-1203 : *deux distiques* d'Electre et d'Oreste ; *stichomythie* d'Electre et d'Oreste; couplet d'Electre); 2°) dialogue d'Oreste et de Pylade (1204-1224); 3°) dialogue symétrique entre les trois interlocuteurs (1225-1245), dans lequel les vers sont ainsi distribués (1) :

Or. 2,
El. 2,
Pyl. 2,
Or. El. 1 (ἀντιλαβαί),
Pyl. 1.....
Or. El. 1 (ἀντιλαβαί),
Pyl. 1.....
Or. El. 1 (ἀντιλαβαί),
Pylade 6 (2+2+2).

Le Στάσιμον γ' (1246-1310) est un κομμός de forme épodique entre Electre, le coryphée et les παραστάται. Le chœur se divise, en effet, en deux demi-chœurs, pour surveiller les abords du palais. Hélène intervient dans l'épode :

στρ. : 1246 — 1265 = 17 v.
ἀντ. : 1266 — 1285 = 17 v.
} = 34 v.
ἐπῳδ. : 1286 — 1310 = 21 v.

Le rythme du couple antistrophique (1246-1265=1266-1285) est l'*iambo-dogmiaque* :

(1) Sur les vers 1227-1230, v. Weil, N. C.

Electre :

Μυκηνίδες, ὦ φίλιαι,
τὰ πρῶτα κατὰ Πελασγὸν ἕδος Ἀργείων.

⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓. (1)

Chœur (coryphée) :

Τίνα θροεῖς αὐδάν, πότνια ; παραμένει
γάρ ἔτι σοι τόδ' ἐν Δαναϊδῶν πόλει.

⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ (2)
⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

Electre : deux *trimètres iambiques* :

Chœur (coryphée) :

Τί δέ με τόδε χρέος ἀπύεις,
ἔνεπέ μοι, φίλα.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

Electre :

Φόβος ἔχει με μή τις ἐπὶ δώμασι
σταθεὶς ἐπὶ φοίνιον αἷμα
πήματα πήμασιν ἐξεύρῃ.

⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ | ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓.

Demi-chœur (παραστάτης α') : **deux *trimètres iambiques*.**
Demi-chœur (παραστάτης β') : **un *trimètre iambique*.**

(1) Antistr. :
⏑ | ⏓⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓.

(2) Antistr. :
⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓.

Electre :

Δόχμιά νυν κόρας διάφερ' ὀμμάτων
ἐκεῖθεν ἐνθάδ, εἶτα παλινσκοπίαν.

⏑ | ⏓ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ | ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑ ⏖.

Chœur (coryphée)

Ἔχομεν ὡς θροεῖς.

⏑ | ⏓ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖. (1)

L'épode est *iambo-trochaïque*. (Il n'y a d'exception que pour les vers 1295, 1305-1310, qui sont des κῶλα *dogmiaques*).

Electre :

Οὐκ εἰσακούουσ'· ὦ τάλαιν' ἐγὼ κακῶν.
Ἆρ' ἐς τὸ κάλλος ἐκκεκώφωται ξίφη :

Τάχα τις Ἀργείων ἔνοπλος ὁρμήσας
ποδὶ βοηδρόμῳ μέλαθρα προσμίξει.

Σκέψασθέ νυν ἄμεινον· οὐχ ἕδρας ἀγών·
ἀλλ' αἱ μὲν ἐνθάδ', αἱ δ' ἐκεῖσ' ἐλίσσετε.

— ⏖ ⏑ ⏖ — ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖
⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ — ⏖ ⏑ ⏖

⏓ ⏑ ⏑ ⏖ — ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ — ⏒
⏓ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ — ⏒

— ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖
— ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏖ ⏑ ⏑.

Chœur :

Ἀμείβω κέλευθον σκοπεύουσ' ἁπάντα.

⏑ | ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏒ | ⏖ ⏑ | ⏖⏖ ⏖ ⏑ ⏒ | ⏑.

(1) Dans l'antistr. (v. Weil. N. C.), ce vers, qui a la forme :
⏑ | ⏓ ⏑ ⏖ — ⏖,
doit être corrigé et attribué au chœur.

Hélène :

Ἰὼ Πελασγὸν Ἄργος, ὄλλυμαι κακῶς.

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

Demi-chœur (παραστάτης α′) :

Ἠκούσαθ′; ἄνδρες χεῖρ′ ἔχουσιν ἐν φόνῳ.

— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

Demi-chœur (παραστάτης β′) :

Ἑλένης τὸ κώκυμ′ ἐστίν, ὡς ἀπεικάσαι.

⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

Electre :

Ὦ Διός, ὦ Διὸς ἀέναον κράτος,
ἔλθ′ ἐπίκουρος ἐμοῖς φίλοισι πάντως.

⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ —.

Hélène :

Μενέλαε, θνήσκω· σὺ δὲ παρὼν μ′ οὐκ ὠφελεῖς.

⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓.

Electre :

[Φονεύετε], ὄλλυτε, καίνετε,
δίπτυχα δίστομα φάσγανα θείνετε
ἐκ χερὸς ἱέμενοι
τὰν λιποπάτορα λιπόγαμόν θ′, ἃ πλείστους
ἔκανεν Ἑλλάνων
δόρει παρὰ ποταμὸν ὀλομένους. ὁπόθι
δάκρυα δάκρυσι συνέπεσε σιδαρέοις
βέλεσιν ἀμφὶ τὰς Σκαμάνδρου δίνας.

⏑ ⏓ ⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏓⏓ ⏓ — ⏓
⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
⏑ | ⏓⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏓ ⏑ — ⏑ ⏓.

Dans l'Ἔξοδος (1311-1693), il faut distinguer :

1°) Un dialogue entre Electre et Hermione, annoncé par un distique du coryphée (1311-1352). De 1326 à 1335, ce dialogue a la forme *stichomythique*, et les vers 1345 et 1347 sont partagés en ἀντιλαβαί.

2°) Un chant du chœur (1353-1365) formant une strophe, partagée entre plusieurs choreutes, et accompagnée de danse (ὑπόρχημα). L'antistrophe de ce morceau ne sera chantée que plus tard, aux vers 1537-1548. Le rythme est l'*iambo-dogmiaque :*

Ἰὼ ἰὼ φίλαι,
κτύπον ἐγείρετε, κτύπον ὁμοῦ βοᾷ
πρὸ μελάθρων, ἕως ἂν πραχθῇ φόνος,

μὴ δεινὸν Ἀργείοισιν ἐμβάλῃ φόβον,
βοηδρομῆσαι πρὸς δόμους τυραννικούς,

πρὶν ἐτύμως ἴδω τὸν Ἑλένας φόνον
καθαιμακτὸν ἐν δόμοις κείμενον,

ἢ καὶ λόγον του προσπόλων πυθώμεθα·
τὰ μὲν γὰρ οἶδα συμφορᾶς, τὰ δ' οὐ σαφῶς.

Διὰ δίκας ἔβα θεῶν
νέμεσις ἐς Ἑλέναν.
Δακρύοισι γὰρ Ἑλλάδ' ἅπασαν ἔπλησε,
διὰ τὸν ὀλόμενον ὀλόμενον Ἰδαῖον
Πάριν, ὃς ἄγαγ' Ἑλλάδ' εἰς Ἴλιον.

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — | ⏓⏓ ⏓ ⏑ ⏓

— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓

⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ | ⏓⏓ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏓⏓ ⏓ ⏑ ⏓ (1)

— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓

⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏓
⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ (2)

⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏓⏓ ⏓ ⏑ ⏓.

3°) Le récit lyrique de l'eunuque phrygien, annoncé par un tristique du coryphée (1366-1502). Ce récit comprend six parties, séparées par un *trimètre iambique* du coryphée. (3)

1369-1379 : système *trochaïque* de forme *péonique :*

Ἀργεῖον ξίφος ἐκ θανάτου πέφευγα
βαρβάροις εὐμάρισιν,
κεδρωτὰ παστάδων ὑπὲρ τέραμνα
Δωρικάς τε τριγλύφους,
φροῦδα, φροῦδα, γᾶ, γᾶ,
βαρβάροισι δρασμοῖς.
Αἰαῖ· πᾶ φύγω, ξέναι,

(1) V. Weil. N. C. Ces deux derniers vers se scanderont, dans l'antistr. :
⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
⏑ | ⏓⏓ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

(2) V. Weil. N. C. Antistr. :
⏑ | ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓.

(3) La composition métrique de ce récit est très libre. Le poète y a introduit à dessein une grande variété de rythmes, afin de rendre plus sensible encore l'agitation du Phrygien. Il est donc difficile d'en démêler l'unité. Le chant devait être accompagné d'une mimique très expressive.

πολιὰν αἰθέρ' ἀμ-
πτάμενος ἢ πόντον, Ὠκεανὸς ὃν
ταυρόκρανος ἀγκάλαις
ἑλίσσων κυκλοῖ χθόνα ;

⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ — (1)
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ — ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —
⏑ | ⏑⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ (2).

Chœur (coryphée) : un *trimètre iambique.*

1381-1392 : système *trochaïque* de forme *péonique :*

Ἴλιον Ἴλιον, ὤμοι μοι,
Φρύγιον ἄστυ καὶ καλλίβωλον Ἴ-
δας ὄρος ἱερὸν, ὥς σ' ὀλόμενον στένω,
ἁρμάτειον ἁρμάτειον μέλος
βαρβάρῳ βοᾷ,
διὰ τὸ τᾶς ὀρνιθογόνου ὄμμα κυκνόπτερον
καλλοσύνας, Ἀΐδας δυσελέναν σκύμνον,
ξεστῶν περγάμων Ἀπολλωνίων
ἐρινύν· ὀτοτοτοῖ·
ἰαλέμων ἰαλέμων
Δαρδανία τλάμων Γανυμήδεος
ἱπποσύνᾳ Διὸς εὐνέτα.

(1) Ces *mesures composées à cinq temps* n'introduisent dans le système *trochaïque* qu'une irrégularité apparente. Elles sont, en effet, aisément réductibles, par les χρόνοι τρίσημοι, à des *mesures composées à six*, et, par suite, *à trois temps*. Nous ne croyons pas que l'on puisse contester la présence de mesures *crétiques* dans ce morceau et les suivants. Nous les distinguons des autres, sans, d'ailleurs, les réduire

(2) Clausule *dogmiaque.*

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏓
⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ — ⏓
⏑ — ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Chœur (coryphée) : un (1) *trimètre iambique.*

1395-1424 : système *iambo-trochaïque* de forme *anapestique*, dans la première partie, et *péonique*, dans la seconde :

Αἴλινον αἴλινον ἀρχὰν στονάχου
βάρβα οἱ λέγουσιν, αἰαῖ,
Ἀσιάδι φωνᾷ, βασιλέων
ὅταν αἷμα χυθῇ κατὰ γᾶν ξίφεσιν
σιδαρέοισιν Ἅιδα.
Ἦλθον εἰς δόμους, ἵν' αὖθ' ἕκαστά σοι λέγω,
λέοντες Ἕλλανες δύο διδύμω·
τῷ μὲν ὁ στρατηλάτας πατὴρ ἐκλήζετο,
ὁ δὲ παῖς Στροφίου, κακόμητις ἀνήρ,
οἷος Ὀδυσσεὺς, σιγᾷ δόλιος,
πιστὸς δὲ φίλοις, θρασὺς εἰς ἀλκὰν,
ξυνετὸς πολέμου, φόνιός τε δράκων.
Ἔρροι τᾶς ἀσύχου
προνοίας κακοῦργος ὤν.
Οἱ δὲ πρὸς θρόνους ἔσω
μολόντες ἃς ἔγημ' ὁ τοξότας Πάρις
γυναικὸς, ὄμμα δακρύοις
πεφυρμένοι, ταπεινοὶ

(1) V. Weil. N. C.

ἔζονθ', ὁ μὲν τὸ κεῖθεν, ὁ δὲ
τὸ κεῖθεν, ἄλλος ἄλλοθεν πεφραγμένοι.
Περὶ δὲ γόνυ χέρας ἱκεσίους
ἔβαλον ἔβαλον Ἑλένας ἄμφω.
Ἀνὰ δὲ δρομάδες ἔθορον ἔθορον
ἀμφίπολοι Φρύγες·
προσεῖπεν δ' ἄλλος ἄλλον πεσὼν ἐν φόβῳ,
μή τις εἴη δόλος.
Κἀδόκει τοῖς μὲν οὔ,
τοῖς δ' ἐς ἀρχυστάταν
μηχανὰν ἐμπλέκειν
παῖδα τὰν Τυνδαρίδ' ὁ
ματροφόντας δράκων.

— ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏖
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓

⏑ ⏓ — | ⏓ ⏑ — | ⏓ ⏑ — | ⏓ ⏑ —
⏓ ⏑ — | ⏓ ⏑ —
⏓ ⏑ — | ⏓ ⏑ —
⏓ ⏑ — | ⏓ ⏑ —
⏓ ⏑ — | ⏓ ⏑ —
⏓ ⏑ — | ⏓ ⏑ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ — | ⏓ ⏑ —.

Chœur (coryphée) : un *trimètre iambique.*

1426-1452 : système *iambo-trochaïque* de forme *bacchiaque :*

Φρυγίοις ἔτυχον Φρυγίοισι νόμοις
παρὰ βόστρυχον αὔραν αὔραν
Ἑλένας Ἑλένας εὐπᾶγι κύκλῳ
πτερίνῳ πρὸ παρηΐδος ᾄσσων
βαρβάροις νόμοισιν.
Ἁ δὲ λίν' ἠλακάτᾳ
δακτύλοις ἕλισσε,
νήματα δ' ἵετο πέδῳ
σκύλων Φρυγίων ἐπὶ τύμβον ἀγάλ-
ματα συστολίσαι χρῄζουσα λίνῳ,
φάρεα πορφύρεα, δῶρα Κλυταιμνήστρᾳ.
Προσεῖπεν δ' Ὀρέστας
Λάκαιναν κόραν· Ὦ
Διὸς παῖ, θὲς ἴχνος
πέδῳ δεῦρ' ἀποστᾶσα κλισμοῦ,
Πέλοπος ἐπὶ προπάτορος
παλαιᾶς ἕδραν ἑστίας,
ἵν' εἰδῇς λόγους ἐμούς.
Ἄγει δ' ἄγει νιν· ἁ δ' ἐφεί-
πετ', οὐ πρόμαντις ὧν ἔμελ-
λεν· ὁ δὲ συνεργὸς ἄλλ' ἔπρασσ'
ἰὼν κακὸς Φωκεύς·
Οὐκ ἐκποδὼν ἴτ', ἀλλ' ἀεὶ κακοὶ Φρύγες ;
Ἔκλῃσε δ' ἄλλον ἄλλοσ' ἐν·

στέγαισι· τοὺς μὲν ἐν σταθμοῖ-
σιν ἱππικοῖσι, τοὺς δ' ἐν ἐξ-
έδραισι, τοὺς δ' ἐκεῖσ' ἐκεῖθεν ἄλλον ἄλ-
λοσε διαρμόσας ἀποπρὸ δεσποίνας.

⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑́
⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑́
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́
— ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́
⏑ | ⏑́⏑́ ⏑́ ⏑ ⏑́ — | ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́
⏑ | ⏑́ — ⏑ | ⏑́ —
⏑ | ⏑́ — ⏑ | ⏑́ —
⏑ | ⏑́ — ⏑ | ⏑́ —
⏑ | ⏑́ — ⏑ | ⏑́ — ⏑ | ⏑́ —
⏑ | ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑́ ⏑ —
⏑ | ⏑́ — ⏑ | ⏑́ — ⏑ | ⏑́
⏑ | ⏑́ — ⏑ | ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́
⏑ | ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ | ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑̯.

Chœur (coryphée) : un *trimètre iambique.*

1453-1471 : système *iambo-trochaïque* de forme *péonique :*

Ἰδαία μᾶτερ μᾶτερ
ὀβρίμα ὀβρίμα, ἀιαῖ < ἀιαῖ >,
φονίων παθέων ἀνόμων τε κακῶν
ἅπερ ἔδρακον ἔδρακον ἐν δόμοις τυράννων.

Ἀμφὶ πορφυρέων πέπλων ὑπὸ σκότου
ξίφη σπάσαντες ἐν χεροῖν,
ἄλλος ἄλλοσ' ὄμμα δίνασε, μή τις παρὼν τύχοι.
Ὡς κάπροι δ' ὀρέστεροι
γυναικὸς ἀντίοι σταθέντες ἐννέπουσι·
Κατθανεῖ κατθανεῖ,
κακός σ' ἀποκτείνει πόσις,
κασιγνήτου προδοὺς
ἐν Ἄργει θανεῖν γόνον.
Ἁ δ' ἀνίαχεν ἴαχεν, ὤμοι μοι·
λευκὸν δ' ἐμβαλοῦσα πῆχυν στέρνοις,
κτύπησε κρᾶτα μέλεον πλαγᾷ·
φυγᾷ δὲ ποδὶ τὸ χρυσεοσάν-
δαλον ἴχνος ἔφερεν·
ἐς κόμας δὲ δακτύλους δικὼν Ὀρέστας,
Μυκηνίδ' ἀρβύλαν προβὰς,
ὤμοις ἀριστεροῖσιν ἀνακλάσας δέρην,
παίειν λαιμῶν
ἔμελλ' ἔσω μέλαν ξίφος.

— ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — —
⏑ — ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ — | ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ — ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓ ⏓

ἤτοι φαρμάκοισιν ἢ
μάγων τέχναις ἢ θεῶν κλοπαῖς.
Τὰ δ' ὕστερ' οὐκέτ' οἶδα· δραπέτην γὰρ ἐξ-
έκλεπτον ἐκ δόμων πόδα.
Πολύπονα δὲ πολύπονα πάθεα
Μενέλεως ἀνασχόμενος ἀνόνητον
τὸν Ἑλένας ἔλαβεν ἐκ Τροίας γάμον.

⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏓
— –́ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ –́ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ –́
–́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ –́
⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ — –́
— ⏓ ⏑ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ — –́
⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ –́
⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́
⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ | ⏓ ⏑ –́ ⏑ –́ — | ⏓ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ | ⏓ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ | –́ –́ –́ ⏑ –́ ⏑ | ⏓ ⏑ –́ — –́
⏑ | –́ — –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ —
–́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ –́
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏓
— –́ — –́ — –́ — –́
— –́ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ — –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ | ⏓ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ — –́
⏑ | ⏓ ⏑ –́ ⏑ ⏓ ⏑ — | –́ –́ –́ ⏑ ⏓ ⏓.

4°) Trois *trimètres iambiques* du coryphée (1503-1505) annoncent la rentrée d'Oreste et le dialogue d'Oreste et du Phrygien (1506-1536). Ce dialogue, composé en *tétramètres trochaïques catalectiques*, a, du vers 1506 au vers 1526, la forme *stichomythique* (les deux derniers de ces vers sont même partagés en ἀντιλαβαί). Il se termine par un dizain du Phrygien.

5°) Le chœur chante ensuite (1537-1548) l'antistrophe de la strophe *dogmiaque*, que nous avons scandée plus haut (1353-1365).

6°) Cinq *tétramètres trochaïques catalectiques* annoncent l'arrivée de Ménélas. Alors s'engage, entre Ménélas et Oreste, un dialogue en *trimètres iambiques* (1554-1624), dans lequel, après deux couplets de Ménélas et d'Oreste (1554-1572), vient une *stichomythie*, précédée et suivie de *deux tristiques*, l'un de Ménélas, l'autre d'Oreste (1573-1620). Les vers 1600-1617 forment des ἀντιλαβαί. La scène s'achève par un tétrastique de Ménélas.

7°) Apollon, qui apparaît dans le λογεῖον, prononce un couplet en *trimètres iambiques* (1625-1665).

8°) Ménélas et Oreste se réconcilient, dans un dialogue en *trimètres iambiques* (1666-1681). Le vers 1679 est partagé en ἀντιλαβαί.

9°) La tragédie se termine par deux périodes *anapestiques*, l'une d'Apollon, annonçant qu'il va conduire Hélène auprès de Zeus (1682-1690), l'autre du coryphée, servant d'ἐξόδιον (1690-1693).

Apollon :

Ἴτε νυν καθ' ὁδὸν, τὴν καλλίστην
θεῶν Εἰρήνην τιμῶντες· ἐγὼ δ'
Ἑλένην Δίοις μελάθροις πελάσω,
λαμπρῶν ἄστρων πόλον ἐξανύσας,
ἔνθα, παρ' Ἥρᾳ τῇ θ' Ἡρακλέους
Ἥβῃ πάρεδρος, θεὸς ἀνθρώποις

ἔσται σπονδαῖς ἔντιμος ἀεὶ,
σὺν Τυνδαρίδαις, τοῖς Διὸς ὑιοῖς,
ναύταις μεδέουσα θαλάσσης.

⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ — ⏓
— ⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
— ⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ — ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓.

Chœur :

Ὦ μέγα σεμνὴ Νίκη, τὸν ἐμὸν
βίοτον κατέχοις
καὶ μὴ λήγοις στεφανοῦσα.

— ⏑ ⏑ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

ARISTOPHANE

—

Les Grenouilles

ARISTOPHANE

—

Les Grenouilles

Le Πρόλογος (1) (1-322) comprend :

1°) Une scène entre Dionysos et Xanthias, en *trimètres iambiques* (1-37);

2°) Une scène entre Dionysos, Héraklès et Xanthias, en *trimètres iambiques* (38-164);

3°) Une scène entre Dionysos, Xanthias et un mort, en *trimètres iambiques* (164-180);

4°) Une scène entre Dionysos, Xanthias, le mort et Charon, en *trimètres iambiques* (180-196);

5°) Une scène entre Dionysos et Charon, en *trimètres iambiques* (197-207);

6°) Une scène entre Dionysos, Charon et les Grenouilles (2) (209-271). Cette scène présente une grande variété de rythmes :

(1) Nous renvoyons le lecteur au TRAITÉ DE RYTHMIQUE ET DE MÉTRIQUE GRECQUES de O. RIEMANN et M. DUFOUR (Paris. Colin. 1893). Dans le chapitre de la *Constitution rythmique et métrique du drame*, il trouvera des indications suffisantes sur les caractères distinctifs et la composition de la comédie. — Nous avons suivi, dans cette étude, le texte de l'édition TH. BERGK (Leipsig. Teubner. 1886).

(2) Les *Grenouilles* ne composent pas le chœur principal, qui est celui des *Initiés*, mais seulement un *chœur secondaire*, un παραχορήγημα, comme disent les grammairiens. Elles n'auront, en effet, aucune part à la parabase. Elles ne se tiennent pas dans l'ὀρχήστρα, mais derrière la scène.

Charon : κῶλον *trochaïque* de forme *crétique* :

ὦ ὀπόπ, ὦ ὀπόπ.

⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —.

Grenouilles : système *logaédique* de forme *crétique* :

Βρεκεκεκὲξ κοὰξ κοάξ,
βρεκεκεκὲξ, κοὰξ, κοάξ.
Λιμναῖα κρηνῶν τέκνα,
ξύναυλον ὕμνων βοὰν
φθεγξώμεθ', εὔγηρυν ἐμὰν ἀοιδὰν,
κοὰξ, κοὰξ,
ἣν ἀμφὶ Νυσήιον
Διὸς Διόνυσον ἐν
Λίμναις ἰαχήσαμεν,
ἡνίχ' ὁ κραιπαλόκωμος
τοῖς ἱεροῖσι Χύτροισι
χορεῖ κατ' ἐμὸν τέμενος λαῶν ὄχλος.
Βρεκεκεκὲξ κοὰξ κοάξ.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —
— | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑
⏑ | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑
— | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ — | ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— | ⏑ ⏑ — | ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —.

Dionysos : système *iambique* :

Ἐγὼ δέ γ' ἀλγεῖν ἄρχομαι
τὸν ὄρρον, ὦ κοάξ, κοάξ·
ὑμῖν δ' ἴσως οὐδὲν μέλει.

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓.

Grenouilles : κῶλον *trochaïque* de forme *crétique* :

Βρεκεκεκὲξ κοὰξ κοὰξ.

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏓ ⏑ —.

Dionysos : système *iambique* :

Ἀλλ' ἐξόλοισθ' αὐτῷ κοὰξ·
οὐδὲν γάρ ἐστ' ἀλλ' ἢ κοὰξ.

— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓.

Grenouilles : système *trochaïque*, terminé par le refrain (κῶλον *trochaïque* de forme *crétique*) :

Εἰκότως γ', ὦ πολλὰ πράττων·
ἐμὲ γὰρ ἔστερξαν μὲν εὔλυροί τε Μοῦσαι
καὶ κεροβάτας Πὰν, ὁ καλαμόφθογγα παίζων·
προσεπιτέρπεται δ' ὁ φορμικτὰς Ἀπόλλων,
ἕνεκα δόνακος, ὃν ὑπολύριον
ἔνυδρον ἐν λίμναις τρέφω.
Βρεκεκεκὲξ κοὰξ κοὰξ.

⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏓̂
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏓ ⏑ —.

Dionysos : système *iambique* :

Ἐγὼ δὲ φλυκταίνας γ' ἔχω,
χὠ πρωκτὸς ἰδίει πάλαι,
κἄτ' αὐτίκ' ἐγκύψας ἐρεῖ...

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓.

Grenouilles : κῶλον *trochaïque* de forme *crétique* :

Βρεκεκεκὲξ κοὰξ κοὰξ.

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ | ⏓ ⏑ —.

Dionysos et les Grenouilles : système *trochaïque* de forme *crétique* :

Dionysos :

Ἀλλ' ὦ φιλῳδὸν γένος,
παύσασθε.

Grenouilles :

Μᾶλλον μὲν οὖν
φθεγξόμεσθ', εἰ δή ποτ' εὐ-
ηλίοις ἐν ἀμέραισιν
ἡλάμεσθα διὰ κυπείρου
καὶ φλέω, χαίροντες ᾠδῆς
πολυκολύμβοισι μέλεσιν,
ἢ Διὸς φεύγοντες ὄμβρον
ἔνυδρον ἐν βυθῷ χορείαν
αἰόλαν ἐφθεγξάμεσθα
πομφολυγοπαφλάσμασιν.
Βρεκεκεκὲξ κοὰξ κοάξ.

— | ⏓ ⏑ — | ⏓ ⏑ ⏓
— | ⏓ ⏑

— | ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ — | ⏓ ⏑ —
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ —

⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —.

La fin de la scène forme un système *iambo-trochaïque*, auquel se mêlent des κῶλα *crétiques :*

Dionysos :

Τουτὶ παρ' ὑμῶν λαμβάνω.

— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑.

Grenouilles :

Δεινὰ τἄρα πεισόμεσθα.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Dionysos :

Δεινότερα δ' ἔγωγ', ἐλαύνων
εἰ διαρραγήσομαι.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Grenouilles :

Βρεκεκεκὲξ κοὰξ κοάξ.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —.

Dionysos :

Οἰμωζετ'· οὐ γάρ μοι μέλει.

— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑.

Grenouilles :

Ἀλλὰ μὴν κεκραξόμεσθα' γ'
ὁπόσον ἡ φάρυγξ ἂν ἡμῶν
χανδάνῃ δι' ἡμέρας
βρεκεκεκὲξ κοὰξ κοάξ.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —.

Dionysos :

Τούτῳ γὰρ οὐ νικήσετε.

— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑.

Grenouilles :

Οὐδὲ μὴν ἡμᾶς σὺ πάντως.

⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —.

Dionysos :

[Οὐδὲ μὴν ὑμεῖς γ' ἐμὲ]
οὐδέποτε· κεκράξομαι γὰρ
κἂν με δῇ δι' ἡμέρας,
(βρεκεκεκὲξ κοὰξ κοὰξ,)
ἕως ἂν ὑμῶν ἐπικρατήσω τῷ κοὰξ,
(βρεκεκεκὲξ κοὰξ κοὰξ).
Ἔμελλον ἄρα παύσειν ποθ' ὑμᾶς τοῦ κοάξ.

[⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑]
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
(⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —)
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
(⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ —)
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Charon et Dionysos : trois *trimètres iambiques.*

7°) Une scène entre Dionysos et Xanthias, en *trimètres iambiques* (272-323). Les vers 316-317, sont des *dimètres bacchiaques :*

Ἴακχ, ὦ Ἴακχε,
Ἴακχ, ὦ Ἴακχε.

⏑ | –́ –́ ⏑ | –́ ⏓
⏑ | –́ –́ ⏑ | –́ ⏓.

La Πάροδος (324-459) est formée de :

1°) Un couple antistrophique, dont les deux éléments sont séparés par trois trimètres iambiques (324-352) :

στρ. 324 — 336 = 11 v.
Xanthias : deux *trimètres iambiques.*
Dionysos : un *trimètre iambique.*
ἀντ. 340 — 352 = 11 v.

La strophe est chantée par le demi-chœur de droite (ἡμιχόριον α'), et l'antistrophe, par le demi-chœur de gauche (ἡμιχόριον β').

Le rythme des éléments lyriques est l'*ionique syncopé* (il n'y a d'exception que pour l'invocation ἴακχ', ὦ ἴακχε, qui, nous l'avons vu, forme un *dimètre bacchiaque*) :

Ἴακχ', ὦ πολυτιμήτοις ἕδραις ἐνθάδε ναίων,
Ἴακχ', ὦ Ἴακχε,
ἐλθὲ τόνδ' ἀνὰ λειμῶνα χορεύσων,
ὁσίους ἐς θιασώτας,
πολύκαρπον μὲν τινάσσων
περὶ κρατὶ σῷ βρύοντα
στέφανον μύρτων· θρασεῖ δ' ἐγκατακρούων
ποδὶ τὰν ἀκόλαστον
φιλοπαίγμονα τιμὰν,
χαρίτων πλεῖστον ἔχουσαν μέρος, ἁγνὰν, ἱερὰν
ὁσίοις μύσταις χορείαν.

⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ — — ⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ — (1)
⏑ | ⏓⏓ ⏓ ⏑ | ⏓⏓ ⏓
— ⏑ | ⏓ ⏑ ⏑ — | ⏓ ⏑ ⏑ — | ⏓
⏑ ⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ — (2)
⏑ ⏑ | ⏓ — — ⏑ | ⏓ — (3)
⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ — ⏑ | ⏓ — (4)
⏑ ⏑ | ⏓ — — ⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ — (5)
⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏑ — | ⏓
⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ ⏑ — | ⏓
⏑ ⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓
⏑ ⏑ | ⏓ — — ⏑ | ⏓ —. (6)

2°) *Tétramètres anapestiques catalectiques* (354-371), attribués au coryphée. Nous scandons seulement les deux premiers :

Εὐφημεῖν χρὴ κἀξίστασθαι τοῖς ἡμετέροισι χοροῖσιν
ὅστις ἄπειρος τοιῶνδε λόγων, ἢ γνώμῃ μὴ καθαρεύει,...

— ⏓ — ⏓ — ⏓ — ⏓ / — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏓
— ⏑ ⏑ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ / — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏓...

3°) Une période *anapestique spondaïque* (372-381), qui comprend deux éléments antistrophiques :

$$\left.\begin{cases} \text{στρ.} : 372 - 376 = 6 \text{ v.} \\ \text{ἀντ.} : 377 - 381 = 6 \text{ v.} \end{cases}\right\} = 12 \text{ v.}$$

La strophe est chantée par l'ἡμιχόριον α'; l'antistrophe, par l'ἡμιχόριον β'.

(1) Dans l'antistr., ce vers a la forme :
⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ —.
(2) Antistr. :
⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ — ⏑ | ⏓ —.
(3) Antistr. :
⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ — ⏑ | ⏓ —.
(4) Antistr. :
⏑ ⏑ | ⏓ — — ⏑ | ⏓ —.
(5) Antistr. :
⏑ ⏑ | ⏓ ⏑ — ⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ —.
(6) Antistr. :
⏑ ⏑ | ⏓ — ⏑ ⏑ | ⏓ —.

Χώρει νυν πᾶς ἀνδρείως
εἰς τοὺς εὐανθεῖς κόλπους
λειμώνων ἐγκρούων
κἀπισκώπτων
καὶ παίζων καὶ χλευάζων.
Ἱρίστηται δ' ἐξαρκούντως...

— ⏑ — ⏑ — ⏖ ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏖ ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏖ ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑. (1)

4°) Un distique *anapestique* du coryphée, comprenant deux *tétramètres catalectiques* (382-383) :

Ἄγε νῦν ἑτέραν ὕμνων ἰδέαν τὴν καρποφόρον βασίλειαν,
Δήμητρα θεάν, ἐπικοσμοῦντες ζαθέοις μολπαῖς κελαδεῖτε.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏑.

5°) Un couple antistrophique, du rythme *iambique* (384-393) :

$$\left\{\begin{array}{l}\text{στρ. : } 384 - 388 = 5 \text{ v.}\\ \text{ἀντ. : } 389 - 393 = 5 \text{ v.}\end{array}\right\} = 10 \text{ v.}$$

La strophe appartient régulièrement à l'ἡμιχόριον α', et l'antistrophe, à l'ἡμιχόριον β'.

Δήμητερ, ἁγνῶν ὀργίων
ἄνασσα, συμπαραστάτει,
καὶ σῷζε τὸν σαυτῆς χορὸν,
καί μ' ἀσφαλῶς πανήμερον
παῖσαί τε καὶ χορεῦσαι.

(1) Antistr. :
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑.

— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ (1)
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ (2)
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

6°) Un système *iambo-trochaïque* du coryphée (394-396) :

Ἄγ' εἶα
νῦν καὶ τὸν ὡραῖον θεὸν παρακαλεῖτε δεῦρο
ᾠδαῖσι, τὸν ξυνέμπορον τῆσδε τῆς χορείας.

⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —.

7°) Trois strophes *iambiques* symétriques (397-413) :

στρ. α' : 397 — 403,
στρ. β' : 404 — 408,
στρ. γ' : 409 — 413.

στρ. α' :
Ἴακχε πολυτίμητε, μέλος ἑορτῆς
ἥδιστον εὑρών, δεῦρο συνακολούθει
πρὸς τὴν θεὸν καὶ δεῖξον ὡς
ἄνευ πόνου πολλὴν ὁδὸν περαίνεις.
Ἴακχε φιλοχορευτά, συμπρόπεμπέ με.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

(1) Antistr. :
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
(2) Antistr. :
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑.

στρ. β′ :

Σὺ γὰρ κατεσχίσω μὲν ἐπὶ γέλωτι
κἀπ′ εὐτελείᾳ τόν τε σανδαλίσκον
καὶ τὸ ῥάκος, κἀξεῦρες ὥστ′
ἀζημίους παίζειν τε καὶ χορεύειν.
Ἴακχε φιλοχορευτά, συμπρόπεμπε′ με.

⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏖ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓.

στρ. γ′

Καὶ γὰρ παραβλέψας τι μειρακίσκης
νῦν δή κατεῖδον, καὶ μάλ′ εὐπροσώπου,
συμπαιστρίας, χιτωνίου
παραρραγέντος τιτθίον προκύψαν.
Ἴακχε φιλοχορευτά, συμπρόπεμπέ με.

— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏖ ⏓
⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓.

8°) Après un distique *iambique* (deux *trimètres*, partagés entre Dionysos et Xanthias, — les mots μετ′ αὐτῆς sont vraisemblablement interpolés, — 414-415), s'engage entre le chœur, Dionysos et Xanthias, un κομμός *iambique*, formé de tristiques, (416-439) :

Chœur :

Βούλεσθε δῆτα κοινῇ
σκώψωμεν Ἀρχέδημον ;
ὃς ἑπτέτης ὢν οὐκ ἔφυσε φράτορας,

νυνὶ δὲ δημαγωγεῖ
ἐν τοῖς ἄνω νεκροῖσι,
κἀστὶν τὰ πρῶτα τῆς ἐκεῖ μοχθηρίας.

Τὸν Κλεισθένη δ' ἀκούω
ἐν ταῖς ταφαῖσι πρωκτὸν
τίλλειν ἑαυτοῦ καὶ σπαράττειν τὰς γνάθους.

κἀκόπτετ' ἐγκεκυφὼς
κἄκλαε, κἀκεκράγει
Σεβῖνον, ὅστις ἐστὶν ἀναφλύστιος.

Καὶ Καλλίαν γέ φασι
τοῦτον τὸν Ἱπποβίνου
κύσθου λεοντῆν ναυμαχεῖν ἐνημμένον.

Dionysos :

Ἔχοιτ' ἄν οὖν φράσαι νῷν
Πλούτων' ὅπου 'νθάδ' οἰκεῖ ;
ξένω γάρ ἐσμεν ἀρτίως ἀφιγμένω.

Chœur :

Μηδὲν μακρὰν ἀπέλθῃς,
μηδ' αὖθις ἐπανέρῃ με,
ἀλλ' ἴσθ' ἐπ' αὐτὴν τὴν θύραν ἀφιγμένος.

Dionysos :

Αἴροι' ἄν αὖθις, ὦ παῖ.

Xanthias :

Τουτὶ τί ἦν τὸ πρᾶγμα ;
ἀλλ' ἦ Διὸς Κόρινθος ἐν τοῖς στρώμασιν ;

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑̯
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́

— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́
— ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́

— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́

— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑̯
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́
— ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́

⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́

— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑̯
— ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́

— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑́
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑̯
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́.

9°) Le chœur, représenté par le coryphée, chante ensuite un système *iambo-trochaïque*, correspondant aux vers 394-396; mais ici l'on a cinq vers (440-445) :

Χωρεῖτε
νῦν ἱερὸν ἀνὰ κύκλον θεᾶς, ἀνθοφόρον ἀν' ἄλσος
παίζοντες οἷς μετουσία θεοφιλοῦς ἑορτῆς.
Ἐγὼ δὲ σὺν ταῖσιν κόραις εἶμι καὶ γυναιξὶν,
οὗ παννυχίζουσιν θεᾷ, φέγγος ἱερὸν οἴσων.

— ⏑́ ⏑̯
— ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ | ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ —
— ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ | ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ | ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
— ⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ — | ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ —.

10°) Enfin la πάροδος s'achève par un couple antistrophique, du rythme *iambo-logaédique* et dont chaque élément est attribué à un demi-chœur (448-459) :

$$\left\{\begin{array}{l}\text{στρ. : } 448 - 453 = 6 \text{ v.}\\ \text{ἀντ. : } 454 - 459 = 6 \text{ v.}\end{array}\right\} = 12 \text{ v.}$$

Χωρῶμεν ἐς πολυρρόδους
λειμῶνας ἀνθεμώδεις,
τὸν ἡμέτερον τρόπον,
τὸν καλλιχορώτατον,
παίζοντες, ὃν ὄλβιαι
Μοῖραι ξυνάγουσιν.

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ (1)
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ (2)
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ (3)
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ (4)
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑.

Dans l'Ἐπεισόδιον α' (460-674), il faut distinguer :

1°) Une scène entre Dionysos, Xanthias et Eaque, en *trimètres iambiques* (460-478) ;

2°) Une scène entre Dionysos et Xanthias, en *trimètres iambiques* (479-502) ;

3°) Une scène entre Dionysos, la servante et Xanthias, en *trimètres iambiques* (503-533) ;

4°) Un κομμός entre le coryphée et Dionysos (534-548). Ce

(1) Antistr. :
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑.
(2) Antistr. :
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
(3) Antistr. :
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.
(4) Antistr. :
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

morceau forme une strophe, qui aura pour antistrophe le κομμός du coryphée et de Xanthias (590-604), dont elle est séparée par un ἐπίρρημα de trimètres iambiques (549-589). Le rythme du κομμός est le *trochaïque :*

Chœur (coryphée) :

Ταῦτα μὲν πρὸς ἀνδρός ἐστι
νοῦν ἔχοντος καὶ φρένας καὶ
πολλὰ περιπεπλευκότος,
μεταχυλινδεῖν αὑτὸν ἀεὶ
πρὸς τὸν εὖ πράττοντα τοῖχον
μᾶλλον ἢ γεγραμμένην
εἰκόν' ἑστάναι, λαβόνθ' ἓν
σχῆμα· τὸ δὲ μεταστρέφεσθαι
πρὸς τὸ μαλθακώτερον
δεξιοῦ πρὸς ἀνδρός ἐστι
καὶ φύσει Θηραμένους.

⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ –
⏑ – ⏑ — ⏑ – ⏑ —
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ ×
⏑ – ⏑ – ⏑ — ⏑ – ⏑ —
⏑ – ⏑ — ⏑ – ⏑ —
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ ×
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ —
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ —
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ ×
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑ –
⏑ – ⏑ — ⏑ – ⏑ ×.

Dionysos :

Οὐ γὰρ ἂν γέλοιον ἦν, εἰ
Ξανθίας μὲν δοῦλος ὢν ἐν
στρώμασιν Μιλησίοις
ἀνατετραμμένος κυνῶν ὀρ-
χηστρίδ', εἶτ' ᾔτησεν ἀμίδ', ἐ-

γὼ δὲ πρὸς τοῦτον βλέπων
τοὐρεβίνθου 'δραττόμην· οὗ-
τος δ' ἅτ' ὢν καὐτὸς πανοῦργος
εἶδε, κἆτ' ἐκ τῆς γνάθου
πὺξ πατάξας μοὐξέκοψε
τοὺς χοροὺς τοὺς προσθίους;

⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏓
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏓
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏓
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏓.

5°) L'ἐπίρρημα qui sépare les deux κομμοί antistrophiques, comprend :

a) Une scène entre Xanthias et les deux cabaretières, en *trimètres iambiques* (549-578);

b) Une scène entre Dionysos et Xanthias, en *trimètres iambiques* (579-589).

6°) Le second κομμός (590-604) est, comme nous l'avons dit, antistrophique avec le précédent; le rythme est, par conséquent, le *trochaïque*. Mais ici les interlocuteurs sont le coryphée et Xanthias :

Chœur (coryphée) :

Νῦν σὸν ἔργον ἔστ', ἐπειδὴ
τὴν στολὴν εἴληφας, ἥνπερ
εἶχες ἐξ ἀρχῆς, πάλιν
ἀνανεάζειν * * *
καὶ βλέπειν αὖθις τὸ δεινὸν

τοῦ θεοῦ μεμνημένον
ᾧπερ εἰκάζεις σεαυτόν.
Εἰ δὲ παραληρῶν ἁλώσει
κἀκβαλεῖς τι μαλθακὸν,
αὖθις αἵρεσθαί σ' ἀνάγκη
ἔσται πάλιν τὰ στρώματα.

⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏓ ⏓
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ — < ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏓ >
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏓ ⏓
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ — ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏓ ⏓
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏓ ⏓.

Xanthias :

Οὐ κακῶς, ὦνδρες, παραινεῖτ',
ἀλλὰ καὐτὸς τυγχάνω ταῦτ'
ἄρτι συννοούμενος.
Ὅτι μὲν οὖν, ἢν χρηστὸν ᾖ τι,
ταῦτ' ἀφαιρεῖσθαι πάλιν πει-
ράσεται μ' εὖ οἶδ' ὅτι.
Ἀλλ' ὅμως ἐγὼ παρέξω
'μαυτὸν ἀνδρεῖον τὸ λῆμα
καὶ βλέποντ' ὀρίγανον.
Δεῖν δ' ἔοικεν, ὡς ἀκούω
τῆς θύρας καὶ δὴ ψόφον.

⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏓ ⏓
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏓ ⏓

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

7°) L'ἐπεισόδιον se termine par un dialogue en *trimètres iambiques* entre Dionysos, Eaque et Xanthias (605-674).

La παράβασις (675-737) ne se présente pas ici sous sa forme complète. Elle ne comprend pas d'ἁπλᾶ, c'est-à-dire de κομμάτιον, de παράβασις ni de πνῖγος, mais seulement l'ἐπιρρηματικὴ συζυγία, composée de l'ᾠδή, l'ἐπίρρημα, l'ἀντῳδή et l'ἀντεπίρρημα :

ᾠδή : 675 — 685 = 9 v.
ἐπίρρημα : 686 — 705 = 20 v.
ἀντῳδή : 706 — 716 = 9 v.
ἀντεπίρρημα : 717 — 737 = 20 v.

Le rythme de l'ᾠδή et de l'ἀντῳδή est le *dactylo-trochaïque :*

Μοῦσα χορῶν ἱερῶν ἐπίβηθι καὶ ἔλθ' ἐπὶ τέρψιν ἀοιδᾶς ἐμᾶς,
τὸν πολὺν ὀψομένη λαῶν ὄχλον, οὗ σοφίαι
μυρίαι κάθηνται,
φιλοτιμότεραι Κλεοφῶντος, ἐφ' οὗ δὴ χείλεσιν ἀμφιλάλοις
δεινὸν ἐπιβρέμεται
Θρῃκία χελιδών,
ἐπὶ βάρβαρον ἑζομένη πέταλον·
κελαδεῖ δ' ἐπίκλαυτον ἀηδόνιον νόμον, ἕως ἀπολεῖται,
κἂν ἴσαι γένωνται.

⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ – (1)
–́ ⏑ –́ ⏑ –́ –́ ⏓.

Les ἐπιρρήματα (686-705 = 717-737) sont formés des *tétramètres trochaïques catalectiques*. Nous scandons les deux premiers :

Τὸν ἱερὸν χορὸν δίκαιόν ἐστι χρηστὰ τῇ πόλει
ξυμπαραινεῖν καὶ διδάσκειν. Πρῶτον οὖν ἡμῖν δοκεῖ...

⏑́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏓
–́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ ⏓.

L''Επεισόδιον β' (738-813), qui sert de transition entre la Παράβασις et l''Αγών, se compose d'une scène en *trimètres iambiques* entre Eaque et Xanthias.

L''Αγών est précédé d'un προαγών (814-894) et formé (895-1118) des éléments suivants :

ᾠδή : 895-904 ;	ἀντῳδή : 992-1003 ;
κατακελευσμός : 905-906 ;	ἀντικατακελευσμός : 1004-1005 ;
ἐπίρρημα : 907-970 ;	ἀντεπίρρημα : 1006-1076 ;
πνῖγος : 971-991 ;	ἀντιπνῖγος : 1078-1098 ;

σφραγίς : 1099-1118.

Le προαγών comprend :

1°) Un chant du chœur (814-829), divisé en quatre parties (814-817 = 818-821 = 822-825 = 826-829), dont chacune forme un système *dactylique* à clausule *trochaïque* :

Ἦ που δεινὸν ἐριβρεμέτας χόλον ἔνδοθεν ἕξει,
ἡνίκ' ἂν ὀξύλαλον παρίδῃ θήγοντος ὀδόντα
ἀντιτέχνου· τότε δὴ μανίας ὑπὸ δεινῆς
ὄμματα στροβήσεται.

(1) Antistr. :
– –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ –.

⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

Γλῶσσα μὲν γὰρ ἠγρίωται,
λῆμα δ' οὐκ ἄτολμον ἀμφοῖν,
οὐδ' ἀκίνητοι φρένες.
Προσδοκᾶν οὖν εἰκός ἐστι
τὸν μὲν ἀστεῖόν τι λέξαι
καὶ κατερρινημένον,
τὸν δ' ἀνασπῶντ' αὐτοπρέμνοις
τοῖς λόγοισιν
ἐμπεσόντα συσκεδᾶν πολ-
λὰς ἀλινδήθρας ἐπῶν.

— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — (1)
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏒
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏒
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏒
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏒
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏒.

Le κατακελευσμός (905-906), également attribué au demi-chœur de droite, est composé de deux *tétramètres iambiques :*

Ἀλλ' ὡς τάχιστα χρὴ λέγειν· οὕτω δ' ὅπως ἐρεῖτον
ἀστεῖα καὶ μήτ' εἰκόνας μήθ' οἵ' ἂν ἄλλος εἴποι.

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏒
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑.

(2) Dans l'ἀντῳδή, ces quatre premiers vers ont la forme :

⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ < ⏑ ⏑ ⏑ ⏒ > ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ —.

L'ἐπίρρημα (907-970) est un dialogue, en *tétramètres iambiques*, entre Dionysos, Euripide et Eschyle.

Le πνῖγος (971-990) est attribué à Euripide et à Dionysos :

Euripide : 971-979 ;
Dionysos : 980-991 ;

Le rythme est l'*iambique :*

Euripide :

Τοιαῦτα μέντοὐγὼ φρονεῖν
τούτοισιν εἰσηγησάμην,
λογισμὸν ἐνθεὶς τῇ τέχνῃ
καὶ σκέψιν, ὥστ' ἤδη νοεῖν
ἅπαντα καὶ διειδέναι
τά τ' ἄλλα καὶ τὰς οἰκίας
οἰκεῖν ἄμεινον ἢ πρὸ τοῦ,
κἀνασκοπεῖν, πῶς τοῦτ' ἔχει ;
ποῦ μοι τοδί ; τίς τοῦτ' ἔλαβε ;

Dionysos :

Νὴ τοὺς θεούς, νῦν γοῦν Ἀθη-
ναίων ἅπας τις εἰσιὼν
κέκραγε πρὸς τοὺς οἰκέτας
ζητεῖ τε, ποῦ' στιν ἡ χύτρα ;
τίς τὴν κεφαλὴν ἀπεδήδοκεν
τῆς μαινίδος ; τὸ τρύβλιον
τὸ περυσινὸν τέθνηκέ μοι·
ποῦ τὸ σκόροδον τὸ χθιζινόν ;
τίς τῆς ἐλάας παρέτραγεν ;
τέως δ' ἀβελτερώτατοι,
κεχηνότες Μαμμάκυθοι,
Μελιτίδαι καθῆντο.

— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

L'ἀντικατακελευσμός (1004-1005), attribué au demi-chœur de gauche, est formé de deux *tétramètres anapestiques :*

Ἀλλ' ὦ πρῶτος τῶν Ἑλλήνων πυργώσας ῥήματα σεμνὰ
καὶ κοσμήσας τραγικὸν λῆρον, θαρρῶν τὸν κρουνὸν ἀφίει.

— ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

L'ἀντεπίρρημα, dialogue entre Dionysos, Eschyle et Euripide (1006-1076), est également composé de *tétramètres anapestiques.*

L'ἀντιπνῖγος (1078-1098), partagé entre Eschyle et Dionysos :

Eschyle : 1077-1088,
Dionysos : 1089-1098,

comprend deux systèmes *anapestiques :*

Eschyle :

Ποίων δὲ κακῶν οὐκ αἴτιος ἐστ' ;
οὐ προαγωγοὺς κατέδειξ' οὗτος,
καὶ τικτούσας ἐν τοῖς ἱεροῖς,
καὶ μιγνυμένας τοῖσιν ἀδελφοῖς,
καὶ φασκούσας οὐ ζῆν τὸ ζῆν ;
κᾆτ' ἐκ τούτων ἡ πόλις ἡμῶν
ὑπογραμματέων ἀνεμεστώθη,
καὶ βωμολόχων δημοπιθήκων,
ἐξαπατώντων τὸν δῆμον ἀεί·
λαμπάδα δ' οὐδεὶς οἷός τε φέρειν
ὑπ' ἀγυμνασίας ἔτι νυνί.

Dionysos :

Μὰ Δί' οὐ δῆθ', ὥστε γ' ἀφαυάνθην
Παναθηναίοισι γελῶν, ὅτε δὴ
βραδὺς ἄνθρωπός τις ἔθει κύψας
λευκὸς, πίων, ὑπολειπόμενος,
καὶ δεινὰ ποιῶν· κᾆθ' οἱ Κεραμῆς
ἐν ταῖσι πύλαις παίουσ' αὐτοῦ
γαστέρα, πλευρὰς, λαγόνας, πυγήν·
ὁ δὲ τυπτόμενος ταῖσι πλατείαις
ὑποπερδόμενος
φυσῶν τὴν λαμπάδ' ἔφευγε.

— ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
— ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ — ⏓
— ⏑ ⏑ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏑ ⏑ — ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑.

La σφραγίς (1099-1118) se compose d'un couple antistrophique, du rythme *trochaïque :*

$$\left\{\begin{array}{l} \text{στρ. : } 1099 - 1108 = 10 \text{ v.} \\ \text{ἀντ. : } 1109 - 1118 = 10 \text{ v.} \end{array}\right\} = 20 \text{ v.}$$

Elle est attribuée au coryphée.

Μέγα τὸ πρᾶγμα, πολὺ τὸ νεῖκος, ἀδρὸς ὁ πόλεμος ἔρχεται.
Χαλεπὸν οὖν ἔργον διαιρεῖν,
ὅταν ὁ μὲν τείνῃ βιαίως,
ὁ δ' ἐπαναστρέφειν δύνηται κἀπερείδεσθαι τορῶς
ἀλλὰ μὴ 'ν ταὐτῷ καθῆσθον·
εἰσβολαὶ γὰρ εἰσι πολλαὶ χἄτεραι σοφισμάτων.
Ὅ τί περ οὖν ἔχετον ἐρίζειν,
λέγετον, ἔπιτον, ἀνὰ δ' ἔρεσθον
τά τε παλαιὰ καὶ τὰ καινά,
κἀποκινδυνεύετον λεπτόν τι καὶ σοφὸν λέγειν.

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ — ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ —

⏑́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑
–́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏓. (1)

L'Ἐπεισόδιον γ' (1119-1250) commence par un dialogue, en *trimètres iambiques*, entre Dionysos, Eschyle et Euripide.

Il se termine par un chant du chœur (1251-1260), qui forme un système *glyconique* :

Τί ποτε πρᾶγμα γενήσεται;
φροντίζειν γὰρ ἔγωγ' ἔχω,
τιν' ἄρα μέμψιν ἐποίσει
ἀνδρὶ τῷ πολὺ πλεῖστα δὴ
καὶ κάλλιστα μέλη ποιή-
σαντι τῶν ἔτι νυνί.
Θαυμάζω γὰρ ἔγωγ' ὅπη
μέμψεταί ποτε τοῦτον
τὸν βακχεῖον ἄνακτα,
καὶ δέδοιχ' ὑπὲρ αὐτοῦ.

⏑́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́
–́ – –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́
⏑́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ –
–́ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́
–́ – –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́
–́ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ –
–́ – –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́
–́ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ –
–́ – –́ ⏑ ⏑ –́ ⏑
–́ ⏑ –́ ⏑ ⏑ –́ –.

(1) Antistr. :
–́ ⏑ –́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ –́ – –́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ –́ ⏑ –́
–́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑
–́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ –
–́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́
–́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑
–́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ ⏓ ⏓
–́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ –
–́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ –
–́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ ⏑
–́ ⏑ –́ ⏑ –́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ – –́ ⏑ –́ ⏓.

L'Ἐπεισόδιον δ' (1261-1369) est formé d'un dialogue entre Dionysos, Eschyle et Euripide. Les trois premiers vers sont des *trimètres iambiques*. On a ensuite :

1264-1277 : système *dactylo-anapestique* :

Euripide :

Φθιῶτ' Ἀχιλεῦ, τί ποτ' ἀνδροδάϊκτον ἀκούων
ἰὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν ;
Ἑρμᾶν μὲν πρόγονον τίομεν γένος οἱ περὶ λίμναν.
Ἰὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν ;

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Dionysos :

Δύο σοι κόπω. Αἰσχύλε, τούτω.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Euripide :

Κύδιστ' Ἀχαιῶν Ἀτρέως πολυκοίρανε μάνθανέ μου παῖ.
Ἰὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν :

— ⏑ ⏑ ⏑ ; ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — 1
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Dionysos :

Τρίτος. Αἰσχύλε. σοὶ κόπος οὗτος.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Euripide :

Εὐραμεῖτε· μελισσονομαι δόμον Ἀστέμιδος πέλας οἴγειν.
Ἰὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν :

(1) Ce vers est formé d'un mètre *iambique* et d'une pentapodie *dactylique*.

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑

L'Ἐπεισόδιον δ' (1261-1369) est formé d'un dialogue entre Dionysos, Eschyle et Euripide. Les trois premiers vers sont des *trimètres iambiques*. On a ensuite :

1264-1277 : système *dactylo-anapestique* :

Euripide :

Φθιῶτ' Ἀχιλεῦ, τί ποτ' ἀνδροδάϊκτον ἀκούων
ἰὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν ;
Ἑρμᾶν μὲν πρόγονον τίομεν γένος οἱ περὶ λίμναν.
Ἰὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν ;

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Dionysos :

Δύο σοι κόπω, Αἰσχύλε, τούτω.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Euripide :

Κύδιστ' Ἀχαιῶν Ἀτρέως πολυκοίρανε μάνθανέ μου παῖ.
Ἰὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν :

— ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — (1)
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Dionysos :

Τρίτος, Αἰσχύλε, σοί κόπος οὗτος.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Euripide :

Εὐφαμεῖτε· μελισσόνομοι δόμον Ἀρτέμιδος πέλας οἴγειν.
Ἰὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν ;

(1) Ce vers est formé d'un mètre *iambique* et d'une pentapodie *dactylique*.

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓. (1)

L'Ἐπεισόδιον γ' (1119-1250) commence par un dialogue, en *trimètres iambiques*, entre Dionysos, Eschyle et Euripide.

Il se termine par un chant du chœur (1251-1260), qui forme un système *glyconique* :

Τί ποτε πρᾶγμα γενήσεται;
φροντίζειν γὰρ ἔγωγ' ἔχω,
τιν' ἄρα μέμψιν ἐποίσει
ἀνδρὶ τῷ πολὺ πλεῖστα δὴ
καὶ κάλλιστα μέλη ποιή-
σαντι τῶν ἔτι νυνί.
Θαυμάζω γὰρ ἔγωγ' ὅπῃ
μέμψεταί ποτε τοῦτον
τὸν βακχεῖον ἄνακτα,
καὶ δέδοιχ' ὑπὲρ αὐτοῦ.

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ —̸
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ —̸
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ —̸
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ —̸
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ —̸
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ —.

(1) Antistr. :

⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ —̸
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ —̸
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —
⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ —̸.

L''Επεισόδιον δ' (1261-1369) est formé d'un dialogue entre Dionysos, Eschyle et Euripide. Les trois premiers vers sont des *trimètres iambiques*. On a ensuite :

1264-1277 : système *dactylo-anapestique* :

Euripide :

Φθιῶτ' 'Αχιλεῦ, τί ποτ' ἀνδροδάϊκτον ἀκούων
ἰὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν ;
'Ερμᾶν μὲν πρόγονον τίομεν γένος οἱ περὶ λίμναν.
'Ιὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν ;

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Dionysos :

Δύο σοι κόπω, Αἰσχύλε, τούτω.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Euripide :

Κύδιστ' 'Αχαιῶν 'Ατρέως πολυκοίρανε μάνθανέ μου παῖ.
'Ιὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν :

— ⏑ ⏑ ⏑, | ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — (1)
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Dionysos :

Τρίτος, Αἰσχύλε, σοί κόπος οὗτος.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Euripide :

Εὐφαμεῖτε· μελισσόνομοι δόμον 'Αρτέμιδος πέλας οἴγειν.
'Ιὴ κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωγάν ;

(1) Ce vers est formé d'un mètre *iambique* et d'une pentapodie *dactylique*.

Κύριός εἰμι θροεῖν ὅδιον κράτος αἴσιον ἀνδρῶν.
Ἰή κόπον οὐ πελάθεις ἐπ' ἀρωφάν;

⏑ – ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ –
– ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ⏑
⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ –
– ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ⏑.

1278-1284 : *trimètres iambiques ;*
1285-1295 : système *dactylo-trochaïque :*

Euripide :

Ὅπως Ἀχαιῶν δίθρονον κράτος, Ἑλλάδος ἥβας,
τοφλαττόθρατ τοφλαττόθρατ.
Σφίγγα δυσαμεριᾶν πρύτανιν κύνα πέμπει.
τοφλαττόθρατ τοφλαττόθρατ.
Σὺν δορὶ καὶ χερὶ πράκτορι θούριος ὄρνις.
τοφλαττόθρατ τοφλαττόθρατ.
Κυρεῖν παρασχὼν ἱταμαῖς κυσὶν ἀεροφοίτοις.
τοφλαττόθρατ τοφλαττόθρατ.
Τὸ συγκλινὲς ἐπ' Αἴαντι.
τοφλαττόθρατ τοφλαττόθρατ.

◡ ⏑ ◡ ⏑, | ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ –
⏓ ⏑ ◡ ⏑ – ⏑ ◡ ⏑
⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ –
⏓ ⏑ ◡ ⏑ – ⏑ ◡ ⏑
⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ –
⏓ ⏑ ◡ ⏑ – ⏑ ◡ ⏑
◡ ⏑ ◡ ⏑, | ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑ –
⏓ ⏑ ◡ ⏑ – ⏑ ◡ ⏑
◡ ⏑ ◡ ◡ ◡ – ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ◡ ⏑ – ⏑ ◡ ⏑;

1296-1308 : *trimètres iambiques ;*
1309-1328 : système *glyconique :*

Eschyle :

Ἀλκυόνες, αἳ παρ' ἀενάοις θαλάσσας
κύμασι στωμύλλετε,
τέγγουθαι νοτίοις πτερῶν
ῥανίσι χρόα δροσιζόμεναι·
αἳ θ' ὑπωρόφιοι κατὰ γωνίας
εἰειειειειειλίσσετε δακτύλοις φάλαγγες
ἱστότονα πηνίσματα καὶ
κερκίδος ἀοιδοῦ μελέτας,
ἵν' ὁ φίλαυλος ἔπαλλε δελ-
φὶς πρῴραις κυανεμβόλοις.
Μαντεῖα καὶ σταδίους.
Οἰνάνθας, γάνος ἀμπέλου,
βότρυος ἕλικα παυσίπονον.
Περίβαλλ', ὦ τέκνον, ὠλένας.
Ὁρᾷς τὸν πόδα τοῦτον;

Dionysos :

Ὁρῶ.

Eschyle :

Τί δαί: τοῦτον ὁρᾷς;

Dionysos :

Ὁρῶ.

Eschyle :

Τοιαυτὶ μέντοι σὺ ποιῶν
τολμᾷς τἀμὰ μέλη ψέγειν,
ἀνὰ τὸ δωδεκαμήχανον
Κυρήνης μελοποιῶν;

— ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏑
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏓ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
— ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏓ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏓ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑

⏑ ⏓

⏑ ⏓ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓

⏑ ⏓

⏓ — ⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏓ — ⏓ ⏑ ⏑ ⏓ — ;

1329-1330 : *trimètres iambiques ;*
1331-1364 : système *logaédique* de forme libre :

Ὦ Νυκτὸς κελαινοφαὴς
ὄρφνα, τίνα μοι δύστανον ὄνειρον
πέμπεις ἐξ ἀφανοῦς, Ἀΐδα πρόπολον,
ψυχὰν ἄψυχον ἔχοντα, μελαίνας
Νυκτὸς παῖδα,
φρικώδη δεινὰν ὄψιν,
μελανονεκυείμονα,
φόνια, φονία δερκόμενον,
μεγάλους ὄνυχας ἔχοντα.

Ἀλλά μοι ἀμφίπολοι λύχνον ἅψατε
κάλπισί τ' ἐκ ποταμῶν δρόσον ἄρατε, θέρμετε δ' ὕδωρ,
ὡς ἂν θεῖον ὄνειρον ἀποκλύσω.
Ἰὼ πόντιε δαῖμον,
τοῦτ' ἐκεῖν'· ἰὼ ξύνοικοι,
τάδε τέρα θεάσασθε. Τὸν ἀλεκτρυόνα μου συναρπάσασα
φρούδη Γλύκη.
Νύμφαι ὀρεσσίγονοι,
ὦ Μανία, ξύλλαβε.
Ἐγὼ δ' ἁ τάλαινα
προσέχουσ' ἔτυχον ἐμαυτῆς
ἔργοισι, λίνου μεστὸν ἄτρακτον
εἰειειειλίσσουσα χεροῖν,
κλωστῆρα ποιοῦσ', ὅπως
κνεφαῖος εἰς ἀγορὰν
φέρουσ' ἀποδοίμαν·
ὁ δ' ἀνέπτατ' ἀνέπτατ' ἐς αἰθέρα
κουφοτάταις πτερύγων ἀκμαῖς·
ἐμοὶ δ' ἄχε' ἄχεα κατέλιπε,
δάκρυα δάκρυά τ' ἀπ' ὀμμάτων
ἔβαλον ἔβαλον ἁ τλάμων.
Ἀλλ', ὦ Κρῆτες, Ἴδας τέκνα,
τὰ τόξα τε λαβόντες ἐπαμύνατε,
τὰ κῶλά τ' ἀμπάλλετε, κυκλούμενοι τὴν οἰκίαν·
Ἅμα δὲ Δίκτυννα παῖς Ἄρτεμις καλὰ
τὰς κυνίσκας ἔχουσ' ἐλθέτω
διὰ δόμων πανταχῇ.
Σὺ δ', ὦ Διὸς, διπύρους ἀνέχουσα
λαμπάδας ὀξυτάτας χειροῖν, Ἑκάτα, παράφηνον
ἐς Γλύκης, ὅπως ἂν
εἰσελθοῦσα φωράσω.

⏑ — ⏑ ◡ ⏑ ◡ ◡ ⏑
— ⏑ ◡ ◡ ⏑ — ⏑ ◡ ◡ ⏑ —

⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
– ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ – ⏑ –
⏑ – ⏑ – ⏑ – ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ –
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
– ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
– | ⏑ ⏑ – | ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ – |
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ – | ⏑
– | ⏑ ⏑ ⏑ – | ⏑ ⏑ ⏑ – | ⏑
– ⏑ – ⏑ – ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
– ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ | ⏑ ⏑ ⏑ – | ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ – ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑

1°) Un chant du chœur (1370-1377), formant un système *trochaïque* :

Ἐπίπονοί γ' οἱ δεξιοί.
Τόδε γὰρ ἕτερον αὖ τέρας
νεοχμὸν, ἀτοπίας πλέων,
ὃ τίς ἂν ἐπενόησεν ἄλλος ;
μὰ τὸν, ἐγὼ μὲν οὐδ' ἂν εἴ τις
ἔλεγέ μοι τῶν ἐπιτυχόντων,
ἐπιθόμην, ἀλλ' ᾠόμην ἂν
αὐτὸν αὐτὰ ληρεῖν.

⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ —́
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ —́
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ —́
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ —
⏑́ ⏑ ⏑ ⏑́ — ⏑́ ⏑ ⏑́ ⏑
⏑́ ⏑́ ⏑́ ⏑ ⏑́ — ;

2°) Une scène, en *trimètres iambiques*, entre Dionysos, Eschyle, Euripide et Pluton (1378-1481);

3°) Un chant du chœur, composé d'un couple antistrophique :

$$\left\{\begin{array}{l} \text{στρ. : } 1482 - 1490 = 9 \text{ v.} \\ \text{ἀντ. : } 1491 - 1499 = 9 \text{ v.} \end{array}\right\} = 18 \text{ v.}$$

Le rythme est *trochaïque* :

Μακάριός γ' ἀνὴρ ἔχων
ξύνεσιν ἠκριβωμένην.
Παρὰ δὲ πολλοῖσιν μαθεῖν.
Ὅδε γὰρ εὖ φρονεῖν δοκήσας
πάλιν ἄπεισιν οἰκάδ' αὖ,
ἐπ' ἀγαθῷ μὲν τοῖς πολίταις,

ἐπ' ἀγαθῷ δὲ τοῖς ἑαυτοῦ
ξυγγενέσι τε καὶ φίλοισι,
διὰ τὸ συνετὸς εἶναι.

⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ —
⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ —. (1)

L'Ἔξοδος (1500-1533) consiste en un dialogue entre Eschyle, Pluton et le chœur :

1500-1527 : systèmes *anapestiques* :

Pluton :

Ἄγε δὴ χαίρων, Αἰσχύλε, χώρει,
καὶ σῷζε πόλιν τὴν ἡμετέραν
γνώμαις ἀγαθαῖς, καὶ παίδευσον
τοὺς ἀνοήτους· πολλοὶ δ' εἰσίν.
Καὶ δὸς τουτὶ Κλεοφῶντι φέρων,
καὶ τουτουσὶ τοῖσι πορισταῖς,
Μύρμηκί θ' ὁμοῦ καὶ Νικομάχῳ.
τόδε δ' Ἀρχενόμῳ·

Antistr. :
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏓ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ — ⏓ ⏑ ⏓ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏓ ⏑ ⏓ —.

καὶ φράζ' αὐτοῖς ταχέως ἥκειν
ὡς ἐμὲ δευρὶ καὶ μὴ μέλλειν.
Κἂν μὴ ταχέως ἥκωσιν, ἐγὼ
νὴ τὸν Ἀπόλλω στίξας αὐτοὺς
καὶ συμποδίσας
μετ' Ἀδειμάντου τοῦ Λευκολόφου
κατὰ γῆς ταχέως ἀποπέμψω.

⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Eschyle :

Ταῦτα ποιήσω· σὺ δὲ τὸν θᾶκον
τὸν ἐμὸν παράδος Σοφοκλεῖ τηρεῖν,
κἀμοὶ σώζειν, ἢν ἄρ' ἐγώ ποτε
δεῦρ' ἀφίκωμαι. Τοῦτον γὰρ ἐγὼ
σοφίᾳ κρίνω δεύτερον εἶναι.
Μέμνησο δ', ὅπως ὁ πανοῦργος ἀνὴρ
καὶ ψευδολόγος καὶ βωμολόχος
μηδέποτ' εἰς τὸν θᾶκον τὸν ἐμὸν
μηδ' ἄκων ἐγκαθεδεῖται.

— ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑

— ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑
⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

Pluton :

Φαίνετε τοίνυν ὑμεῖς τούτῳ
λαμπάδας ἱερὰς, χἄμα προπέμπετε
τοῖσιν τούτου τοῦτον μέλεσιν
καὶ μολπαῖσιν κελαδοῦντες·

— ⏑ ⏑ — ⏑ — ⏑ — ⏑
— ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑
— ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑.

1528-1532 : système *dactylique :*

Chœur :

Πρῶτα μὲν εὐοδίαν ἀγαθὴν ἀπιόντι ποιητῇ
ἐς φάος ὀρνυμένῳ δότε, δαίμονες οἱ κατὰ γαίας,
τῇ δὲ πόλει μεγάλων ἀγαθῶν ἀγαθὰς ἐπινοίας
πάγχυ γὰρ ἐκ μεγάλων ἀχέων παυσαίμεθ' ἂν οὕτως
ἀργαλέων τ' ἐν ὅπλοις ξυνόδων. Κλεοφῶν δὲ μαχέσθω
κἄλλος ὁ βουλόμενος τούτων πατρίοις ἐν ἀρούραις.

⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —
⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ — ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ ⏑ —.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
EURIPIDE. *Oreste*	1
πρόλογος	3
πάροδος	3
ἐπεισόδιον α′	6
στάσιμον α′	7
ἐπεισόδιον β′	8
στάσιμον β′	9
ἐπεισόδιον γ′	11
στάσιμον γ′	16
ἔξοδος	20
ARISTOPHANE. *Grenouilles*	33
πρόλογος	35
πάροδος	41
ἐπεισόδιον α′	48
παράβασις	52
ἐπεισόδιον β′	53
ἀγών	53
ἐπεισόδιον γ′	60
ἐπεισόδιον δ′	61
ἐπεισόδιον ε′	66
ἔξοδος	68

Lille. — Typ. & Lith. Le Bigot frères.

TRAVAUX ET MÉMOIRES DES FACULTÉS DE LILLE

TOME I

N° 1. — PAUL PAINLEVÉ : *Transformation des fonctions* V (x, y, z), *qui satisfont à l'équation* $\Delta V = 0$. 1 fr. 75

N° 2. — PIERRE DUHEM : *Des corps diamagnétiques.* 3 fr. 50

N° 3. — PAUL FABRE. *Le Polyptyque du chanoine Benoît* — ETUDE SUR UN MANUSCRIT DE LA BIBLIOTHÈQUE DE CAMBRAI — avec une reproduction en phototypie sur papier de Hollande. 3 fr. 50

N° 4. — A. & P. BUISINE : *La Cire des Abeilles* (Analyse et falsifications). 5 fr.

N° 5. — PIERRE DUHEM : *Sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux* (avec figures). 3 fr. 50

TOME II

N° 6. — C. EG. BERTRAND : *Remarques sur le Lépidodendron Hartcourtii de Witham* (avec planches). 10 fr

N° 7. — ETIENNE BARTIN : *Études sur le régime dotal.* 3 fr.

N° 8. — P. DUHEM : *Sur la dissociation dans les systèmes qui renferment un mélange de gaz parfaits.* 6 fr.

N° 9. — PAUL HALLEZ : *Morphogénie générale et affinités des Turbellariés.* 2 fr.

TOME III

N° 10. — MÉDÉRIC DUFOUR : *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec.* (1re Série). 4 fr.

N° 11. — P. DUHEM : *Dissolutions et mélanges.* 1er Mémoire : *Équilibre et mouvement des fluides mélangés.* 5 fr. 50

N° 12. — P. DUHEM : *Dissolutions et mélanges.* 2e Mémoire : *Propriétés physiques des dissolutions.*

N° 13. — P. DUHEM : *Dissolutions et mélanges.* 3e Mémoire : *Les mélanges doubles.* (Sous presse).

N° 14. — MÉDÉRIC DUFOUR : *Étude sur la constitution rythmique et métrique du drame grec.* (2e Série). 2 fr. 50

Atlas n° 1. — F. TOURNEUX : *Atlas d'embryologie des organes génitaux urinaires.* 40 fr.

EN PRÉPARATION :

PAINLEVÉ. — *Les principes de la Mécanique.*

BULLETIN DES FACULTÉS DE LILLE (1re, 2e ET 3e ANNÉES)

NOV 22 1962
JAN 10 1963
FEB 23 1
DUE APR 17 1923
JAN 11 6

Widener Library
3 2044 090 848 409